Über die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten im elektrischen Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Friedrich Kayßer

aus Frankfurt am Main

MARBURG 1931

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung

(Erwin Nägele) G.m.b.H. Stuttgart.

Als Dissertation angenommen am 19. Februar 1931.
Berichterstatter: Herr Professor Dr. O. Weigel.
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1931.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Sonder-Abdruck aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc.
Beilage-Band 64. Abt. A. Festschrift für R. Brauns.

Über die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten im elektrischen Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann.

Von

F. KAYSSER.

Mit Taf. XII, 4 Textabbildungen und 7 Tabellen.

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 321
B. Allgemeines über die Untersuchungsmethode 322
I. Der Ofen 322
1. Überblick über die wichtigsten Ofentypen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen 322
2. Der elektrische Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann 327
3. Versuchsanordnung zum Ausschluß der reduzierenden Atmosphäre 334
II. Die Temperaturmessung 339
1. Die pyrometrische Apparatur 339
2. Die Eichung des Wanner-Pyrometers 341
III. Spezielle Versuchsanordnungen zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten 357
C. Schmelzpunktsbestimmungen an verschiedenen Mineralien . . . 361
I. Korund 361
II. Magnesiaspinell 378
III. Chrysoberyll 383
IV. Phenakit 385
V. Orientierende Versuche über die Schmelzpunkte von Benitoit, Beryll und einigen Zink- und Eisen-Spinellen 388
D. Zusammenfassung 393
E. Literaturverzeichnis 393

A. Einleitung.

Die Literatur über die Bestimmung der Schmelzpunkte von Mineralien ist recht umfangreich, jedoch befassen sich nur wenige exakte Arbeiten mit solchen Bestimmungen bei sehr

hohen Temperaturen. Dies rührt daher, daß es erst in neuester Zeit gelungen ist, die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, die der Bestimmung von Schmelzpunkten sehr hoch schmelzender Stoffe entgegenstehen. Diese Schwierigkeiten beruhen einerseits in dem Fehlen gut reproduzierbarer Fixpunkte zur Eichung optischer Pyrometer oberhalb des Platin-Schmelzpunktes (1770° C), andererseits in dem Mangel an geeigneten Materialien zum Bau von Öfen, die derartig hohe Temperaturen vertragen, ohne selbst zu schmelzen oder mit den zu untersuchenden Mineralien in Reaktion zu treten.

In der vorliegenden im Mineralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführten Untersuchung wurde versucht, eine möglichst einfache und trotz allem einwandfreie Methode zur Bestimmung der Schmelzpunkte hochschmelzender Mineralien auszuarbeiten und deren Brauchbarkeit an einigen Beispielen darzulegen.

B. Allgemeines über die Untersuchungsmethode.

I. Der Ofen.

1. Überblick über die wichtigsten Ofentypen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen.

Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Öfen zur Erzeugung hoher Temperaturen lassen sich nur einige wenige Konstruktionen für die extrem hohen Temperaturen verwenden, die zur Bestimmung der Schmelzpunkte sehr hoch schmelzender Mineralien erforderlich sind. Die älteren Konstruktionen dieser Öfen verwenden fast durchweg ein Gemisch von Leuchtgas und Luft oder Sauerstoff zum Betriebe, während bei den neueren der elektrische Strom als Energiequelle vorherrscht. Daß die Gasöfen gegenüber den elektrischen Öfen in den Hintergrund getreten sind, liegt daran, daß sie bislang nur eine Temperaturkonstanz über sehr kleine Räume zu erzeugen erlaubten, daß ihre Handhabung nicht so bequem und ihre Regulierung nicht in demselben Maße möglich ist wie bei den elektrischen Öfen. Zudem waren noch bis vor kurzem Temperaturen über 1800° nicht für längere Zeit in Gasöfen zu erzielen, weil die Baumaterialien dieser Öfen — Zirkon, Magnesit und Kalk — sonst Veränderungen erlitten, die die Betriebsdauer solcher Öfen beeinträchtigten. Trotz dieser Schwie-

rigkeiten konnte A. Brun (1) in einem Muffelofen mit Gebläseflamme die Schmelzpunkte einer Reihe sehr hoch schmelzender Mineralien bestimmen. Aber erst seitdem es E. Podzus (2) gelungen ist, Zirkondioxyd im Flammenbogen in großen Mengen zu schmelzen und zu Ofenteilen und Röhren zu verformen, die an Temperaturbeständigkeit die seitherigen Baustoffe für Gasöfen bei weitem übertreffen, sind der Verwendung von Gasöfen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen neue Möglichkeiten erschlossen worden. So ist es E. Podzus (2), (3) selbst gelungen, in einem Ofen, der zum Brennen von Zirkondioxydgegenständen diente, einen zylindrischen Raum von 30 cm Durchmesser der Grundfläche und 20 cm Höhe längere Zeit auf einer konstanten Temperatur von 2400—2500° zu halten. Neuerdings ist es H. v. Wartenberg und Mitarbeitern (4) gelungen, in einem durch ein Petroleum-Sauerstoff-Gebläse geheizten Zirkonoxydofen eine eingesetzte Zirkonoxydröhre von 20 cm Gesamtlänge auf Dreiviertel ihrer Heizlänge auf konstanter Temperatur von 2600° zu halten. Diese gleichmäßige Temperaturverteilung in einem Gasofen, die an die günstigsten in elektrischen Öfen beobachteten Verhältnisse heranreicht, ließ sich durch eine besondere Regulierung der Tröpfchengröße des durch eine Düse in den Ofen hineingestäubten Petroleums erreichen. Eine weitere bedeutsame Neuerung auf dem Gebiete der Herstellung von Gasöfen ist durch die Arbeiten im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. erzielt worden, über die E. Ryschkewitsch (5) in der Zeitschrift „Die chemische Fabrik“ berichtet hat. Es handelt sich hierbei um einen mit Leuchtgas und Luft betriebenen Gasofen, der das Prinzip der Oberflächenverbrennung in geeigneter Weise anwendet. Durch Verzicht auf ein Mischen der Gase vor dem Eintritt in die Heizkammer, durch Anstreben geringsten Widerstandes für die in den Ofen eintretenden Gase und möglichst großer Verbrennungsoberfläche, sowie durch „doppelte Flammenführung“ und Ausnutzung der Abgase zum Vorwärmen der Frischluft gelingt es, mit einem Leuchtgas von nur 4200 cal Heizwert pro cbm und Luft Temperaturen bis über 2000° zu erzeugen. Auch ist die Anheizzeit eines solchen Ofens gegenüber früheren Konstruktionen beträchtlich herab-

gesetzt, indem z. B. in einem Ofen von 200 ccm Nutzraum in etwa 5 Minuten, vom Anzünden an gerechnet, eine Temperatur von 1600—1700° erreicht werden kann. Trotz dieser Neuerungen, die zweifellos den Gasöfen eine Zukunft sichern, dürften für Gleichgewichtsuntersuchungen, wie sie die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten darstellt, zur Zeit noch die elektrischen Öfen wegen ihrer einfacheren Bedienung, insbesondere bei der Temperaturregulierung, den Gasöfen vorzuziehen sein.

Die höchsten auf elektrischem Wege erzielbaren Temperaturen entwickelt der Funkenofen und der Flammenbogenofen. Beide gestatten jedoch nicht, ein Feld gleicher Temperatur von einer Größe, wie es für Gleichgewichtsuntersuchungen erforderlich ist, zu erzeugen. Auch läßt sich die Temperaturregulierung nicht mit der für solche Untersuchungen zu fordernden Feinheit vornehmen. Dieser Mangel haftet auch den zum Schmelzen von metallischen Stoffen geeigneten Induktionsöfen an. Daher kommen diese Ofentypen für die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten nicht in Frage. Dagegen sind Kathodenstrahlenöfen wiederholt für Schmelzpunktsuntersuchungen verwendet worden. [Vergl. H. v. Wartenberg (6), E. Tiede (7), E. Tiede und E. Birnbräuer (8).] Diese Öfen haben den Vorteil des Ausschlusses jeglicher Gasatmosphäre, die die Schmelzpunktsbestimmung beeinträchtigen könnte. Sie liefern jedoch ebenfalls nur ein verhältnismäßig kleines Feld gleicher Temperatur. Außerdem erhält man bei einer Temperaturbestimmung in diesen Öfen nur sog. schwarze Temperaturen, während zur Festlegung der wahren Schmelztemperaturen noch das Absorptionsvermögen der Schmelzgefäße, bezw. der Beschickung bestimmt werden muß. Ein für die Untersuchung von Schmelzgleichgewichten geeigneter Ofen muß jedoch so gebaut sein, daß er mit einigermaßen großer Annäherung die Bedingungen des schwarzen Strahlers verwirklicht.

Dies ist bei der Mehrzahl der als elektrische Widerstandsöfen bezeichneten Ofentypen der Fall. Für Temperaturen bis zu 1400° kann man Platin gut als Widerstandsmasse verwenden. [Vergl. den Aufsatz von K. Herold in Doelter's

Handbuch der Mineralchemie (9).] Ist der als Widerstand dienende Platindraht nicht als Außen-, sondern als Innenwicklung angebracht, so lassen sich nach A. L. Day und Mitarbeitern (10) — siehe auch K. Herold (9) — sogar Temperaturen bis zu 1600° erzeugen. Jedoch macht sich bei längerer Benutzung dieser Öfen oberhalb 1400° eine die Betriebsdauer beschränkende Verdampfung des Platindrahtes bemerkbar. Für Temperaturen bis zu 1700° haben Ferguson und Merwin (11) einen sog. Kaskadenofen mit einer Innenwicklung aus Platindraht mit einem Zusatz von 20% Rhodium und einer Außenwicklung aus reinem Platindraht benutzt. Nach O. H. Traube (12) und C. Doelter (13) soll sich die Verwendung einer Legierung von Platin und Iridium wegen der großen Verdampfungsfähigkeit des Iridiums nicht bewährt haben, während L. C. Glaser (14) über recht gute Erfahrungen mit einem kleinen Mikroskopofen aus einer Legierung von Platin mit Iridium im Temperaturgebiet bis zu 1650° berichtet hat. Silundum, silizierte Kohle, läßt sich nach F. Bölting (15) bis zu etwa 1700° ebenfalls als Heizröhrenmaterial verwenden. Es weist jedoch gegenüber dem Platinrhodium keinerlei Vorteile auf. Für Temperaturen über 2000° konstruierte W. Nernst (16) einen Iridiumofen. Ebenso hat H. v. Wartenberg (17), (18) in einem Iridiumofen verschiedentlich Temperaturen bis zu 2200° erreichen können. In neuerer Zeit haben E. A. Rankin (19), Fr. Hoffmann (20) und L. C. Glaser (14) über die Verwendung von Iridiumöfen berichtet. Diese Öfen sind wegen der großen Flüchtigkeit des Iridiums im Gebiete sehr hoher Temperaturen recht teuer im Betrieb und deshalb für Dauerbenutzung nicht geeignet. Auf dem Prinzip des Nernststiftes beruht ein von I. A. Harker (21) angegebener Ofen, der sich für Temperaturen bis zu 2000° bewährt haben soll. Er enthält eine Heizröhre aus Nernstmasse, die durch eine Außenwicklung aus Nickeldraht auf etwa 1000° erhitzt und dadurch leitend gemacht wird. Ein derartiger Ofen liefert Temperaturen bis zu 2000°, erfordert aber eine sehr sorgsame Bedienung. Insbesondere besteht die Gefahr, daß bei Röhrentemperaturen über 1770° die Platinstromzuführungen durchschmelzen, was sich trotz sorgfältigster Behandlung und Konstruktion der Heizröhre hin und wieder ereignet. H. v. Warten-

berg (4) hat darauf aufmerksam gemacht, daß derartige Öfen noch aus einem anderen Grunde der Zerstörung anheimfallen müssen: es lassen sich geringe Differenzen in der Wandstärke der Röhren nicht vermeiden, die eine ungleichmäßige Erhitzung der verschiedenen Teile der Röhre beim Stromdurchgang zur Folge haben und schließlich zur Ausbildung einzelner Schmelzrinnen führen, während die übrigen Teile der Röhre verhältnismäßig kühl bleiben.

Für Temperaturen über 2000° kommen als Widerstandsmaterialien zur Herstellung von Öfen im wesentlichen nur Wolfram und Kohlenstoff in Frage. Wolfram ist außerordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff, so daß Öfen, die Wolfram als Heizwiderstand enthalten, entweder in einer indifferenten, bezw. reduzierenden Atmosphäre (beispielsweise unter Durchleiten von Argon, Stickstoff oder Wasserstoff) oder im Vakuum benutzt werden müssen. Derartige Öfen sind in großer Zahl konstruiert worden. [Siehe die Arbeiten von H. v. Wartenberg (22), (23), F. Henning (24), E. Wiegand (25), W. Fehse (26), (27), H. v. Wartenberg, J. Broy und R. Reinicke (28), H. v. Wartenberg und H. Moehl (29), Earle E. Schumacher (30) und W. M. Cohn (31).] Sie verwenden das Wolfram in verschiedenerlei Form: als Röhren, Schiffchen oder Spiralen, die aus Wolframpulver, -blech oder -draht verfertigt sind. Irgendeinen wesentlichen Vorteil bieten diese Öfen gegenüber den Kohlewiderstandsöfen nicht. Insbesondere verursacht das Arbeiten im Vakuum oder in einer Schutzgasatmosphäre mancherlei Schwierigkeiten. Zudem reagiert Wolfram bei hohen Temperaturen, sehr ähnlich wie Kohlenstoff, mit einer Reihe von Materialien, die für den Einbau in die Wolframröhre bei der Schmelzpunkt-Bestimmung in Frage kommen.

Kohlewiderstandsöfen sind in den letzten dreißig Jahren in sehr großer Zahl konstruiert worden. Auf Grund dieser langjährigen Erfahrung ist ihre Verwendbarkeit im Bereiche sehr hoher Temperaturen gut bekannt. Die benutzten Ofentypen sind Kohlegries-(Graphitgries-)Öfen, Kohlestab-Öfen und Kohlerohr-Öfen. Letztere kommen für Gleichgewichtsuntersuchungen in erster Linie in Frage, da sie es ermöglichen, die für die Temperaturmessung erforderlichen Strahlungsbedin-

gungen des schwarzen Strahlers weitgehend zu verwirklichen. Zudem ist ihre Handhabung, insbesondere das Auswechseln des abgebrannten Heizkörpers wesentlich einfacher als bei den Kohlegries- und -staböfen. Unter den in der Literatur beschriebenen Öfen dieser Art [Vgl. die zusammenfassende Darstellung von K. Herold in Doelter's Handbuch der Mineralchemie (9), sowie die Arbeiten von O. Ruff (32), H. Müller (33), E. Tiede und E. Birnbräuer (8) und W. C. Arsem (34).] nimmt der Kohlerohr-Ofen nach W. Nernst und G. Tammann wegen seiner für die Untersuchung von Schmelzgleichgewichten besonders geeigneten, sehr einfachen und handlichen Konstruktion eine bevorzugte Stellung ein. Der Heizröhre kann bei ihm jede beliebige Stellung erteilt werden, sodaß darin Schmelzpunktbestimmungen nach den verschiedensten Methoden ausgeführt werden können. Alle für mineralogische Fragen in Betracht kommenden Temperaturen sind leicht zu erreichen, genau einzuregulieren und gut konstant zu halten. Wegen dieser Vorzüge, und da sich der Betrieb des Ofens auch verhältnismäßig billig stellt, wurde für die von uns ausgeführten Untersuchungen ein solcher Nernst-Tammann-Ofen gewählt.

2. Der elektrische Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann.

Eine Beschreibung der ursprünglichen Bauart des Nernst-Tammann-Ofens findet sich u. a. bei G. Tammann (35), K. Herold (9) und R. Ruer (36). Er hat im Laufe der Zeit eine Reihe von Konstruktionsverbesserungen erfahren, über die E. Löwenstein (37), (38) berichtet hat. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit einige weitere Verbesserungen an der Ofenanlage angebracht wurden, erscheint es am Platze, dieselben im Zusammenhang einer eingehenden Besprechung des Ofens darzulegen.

Wie sich aus Fig. 1 und Abb. 1 der Taf. XII ersehen läßt, ist der Ofen folgendermaßen aufgebaut: Im Ofeninnern befindet sich das Heizrohr A aus Preßkohle, das an beiden Enden durch einen geschlitzten, in sich federnden Messingkonusring B mit den die Stromzuführung besorgenden Messingbacken E verbunden ist. Zur Erzeugung guten Kontaktes zwischen den Messing- und Kohleteilen werden die beiden Konusringe

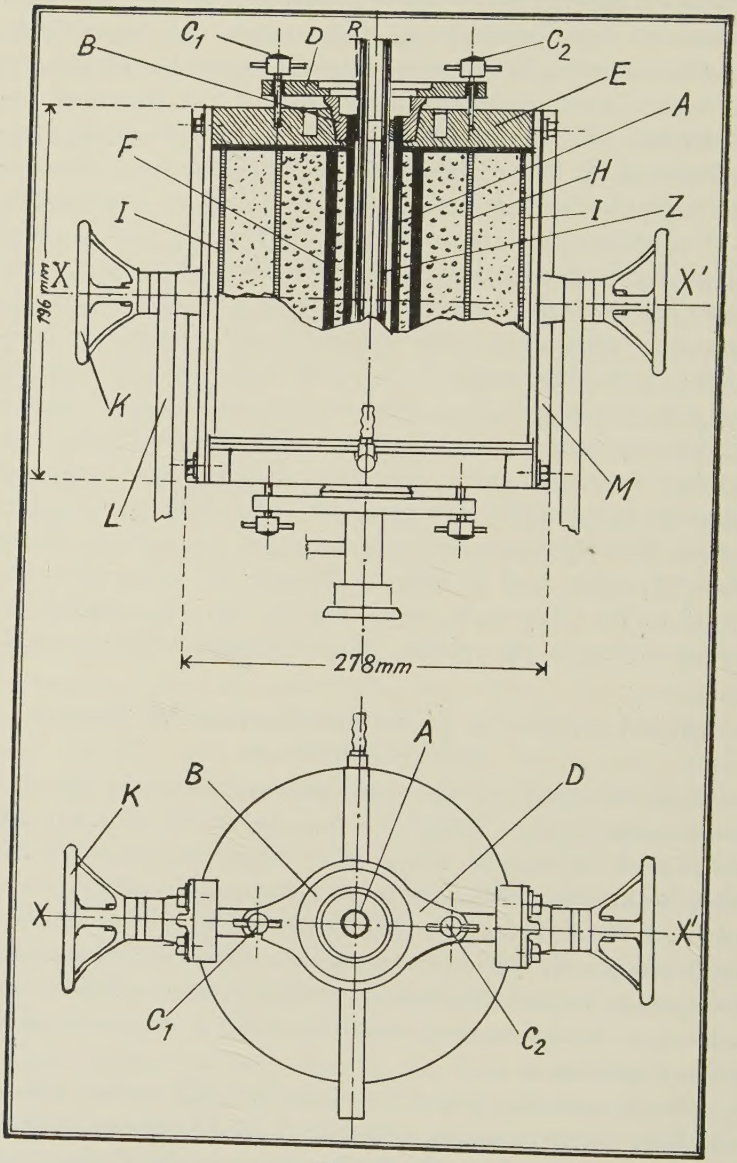


Fig. 1.

mittels der Druckringe D durch je zwei Druckschrauben C_1,C_2 unter Zwischenschaltung starker Spiralfedern fest an die Kohleröhre und an die Messingbacken angepreßt. Als Wärme-

schutz für die Heizröhre dient ein weiteres Kohlerohr F, das innen und außen von einer Schicht pulverisierter Holzkohle umgeben ist, die außen von einem Schamottemantel H umschlossen wird. Der gesamte Ofen wird von einem Mantel aus Eisenblech I umhüllt, während der Zwischenraum zwischen Schamottemantel und äußerer Umhüllung zur Wärmeisolation mit einer Schicht fein gepulverten Magnesiumoxydes ausgefüllt ist. Die zur Stromzuführung dienenden Messingbacken sind hohl und werden zum Schutze der Konusringe vor allzu starker Erwärmung dauernd von Wasser durchspült. Zwei schwere Längsschienen M aus Messing verbinden die Messingbacken fest in einem der Ofenlänge entsprechendem Abstande und tragen in ihrer Mitte horizontale Drehzapfen XX', mit denen der Ofen auf zwei auf einer Schiefer-Grundplatte aufgeschraubten Lagerböcken L aufruht. Mittels zweier Handräder K kann der Ofen in jeder gewünschten Kippstellung festgeklemmt werden. Die Stromzuführung erfolgt von den Lagerböcken aus durch zwei zwischen sie und die Längsschienen M eingeklemmte Kupferschienen, die auf Taf. XII Abb. 1 und 2 deutlich zu sehen sind. Jede Messingbacke erhält die Stromzufuhr durch eine der Längsschienen, mit der sie in leitender Verbindung steht, während sie von der andern durch Lederscheiben isoliert ist.

Die zum Betrieb des Ofens erforderlichen Mengen an elektrischer Energie, niedergespannte Wechselströme von hoher Stromstärke, werden durch Transformierung des vorhandenen Netzstromes in einem besonderen „Schmelztransformator" erhalten[1] (siehe das Schaltungsschema in Fig. 2 und Abb. 2 auf Taf. XII). Verfügt man im Netz bereits über Wechselstrom, so kann der „Schmelztransformator" direkt an diesen angeschlossen werden. Steht — uns stand als Energiequelle nur Gleichstrom von 440 Volt zur Verfügung — nur Gleichstrom zur Verfügung, so muß dieser erst in Wechselstrom umgeformt werden. Dies geschah in der ersten Zeit durch einen dem „Schmelztransformator" und Ofen seitens der Lieferfirma, dem Elektro-Schaltwerk A.G. Göttingen, beigegebenen Einankerumformer. Dieser wurde aber später — aus weiter

[1] Herrn Ingenieur Dr. F. Strieder sei für manche wertvolle Auskunft und guten Rat bei der Anlage unserer elektrischen Apparatur auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

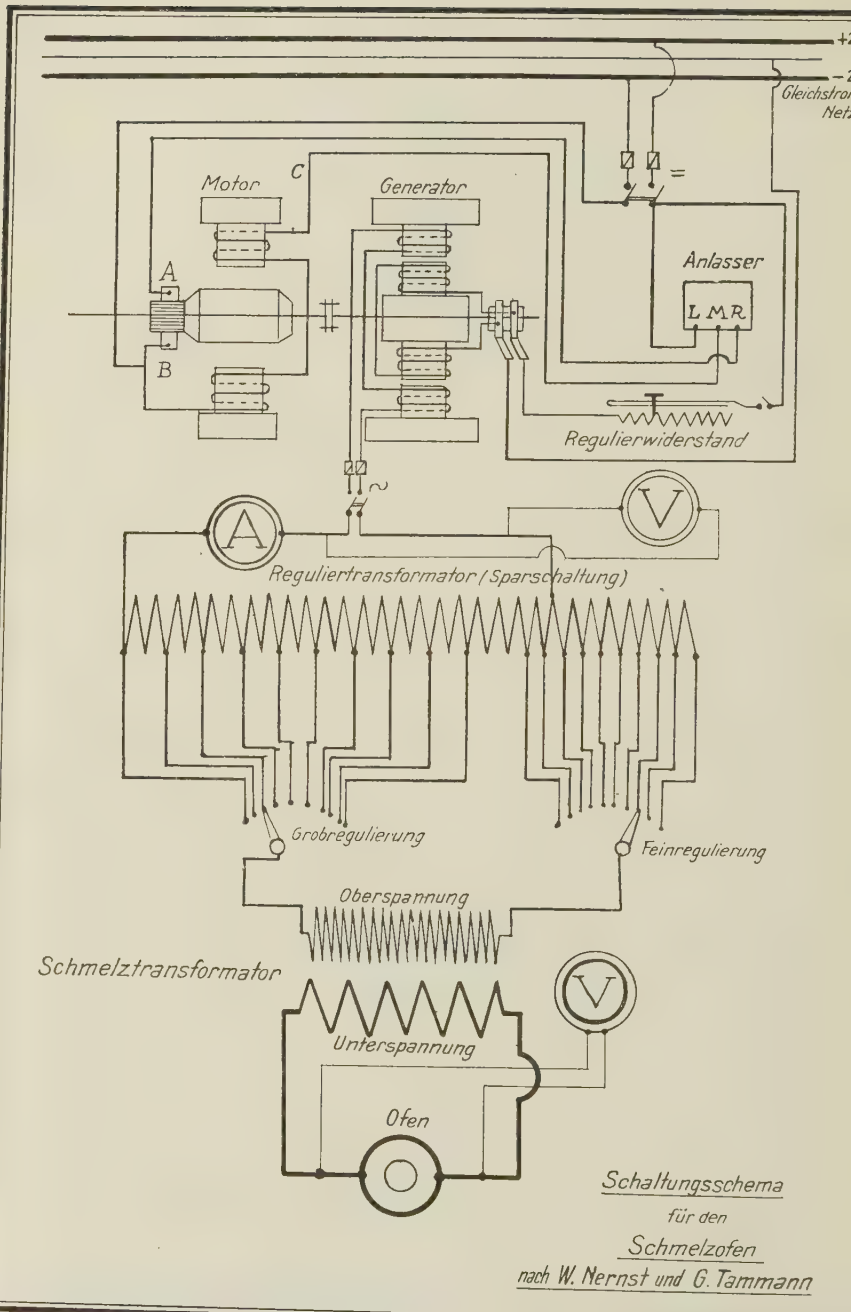

Gleichstrom-Netz
Motor
C
Generator
A
B
Anlasser
L M R
Regulierwiderstand
A
V
Reguliertransformator (Sparschaltung)
Grobregulierung
Feinregulierung
Oberspannung
Schmelztransformator
V
Unterspannung
Ofen
Schaltungsschema
für den
Schmelzofen
nach W. Nernst und G. Tammann

Fig. 2.

unten erörterten Gründen — durch ein Aggregat, bestehend aus einem Gleichstrommotor für 440 Volt und 29,9 Ampere mit 1500 Umdrehungen/Min. und einem auf die gleiche Welle gekuppelten Generator von 12 KVA-Leistung mit Fremderregung ersetzt, dessen Schaltung aus Fig. 2 zu ersehen ist. Der Gleichstrommotor sowie der Generator waren Fabrikate der Firma Bergmann-Berlin. Der Generator war nach den Angaben der Firma W. Stock-Marburg mit einer besonderen Dämpfungswicklung versehen worden.

Der „Schmelztransformator", durch den die vom Generator erzeugte Spannung des Wechselstromes von rd. 300 Volt auf rd. 8 Volt transformiert wird, enthält als Primärwicklung eine große Zahl von Kupferdrähten von 0,32 qcm Querschnitt, denen einige wenige Windungen, die aus Kupferschienen von 4,1 qcm Querschnitt bestehen, sekundärseitig gegenüberstehen. Die Stromzuführungen zum Ofen, die Belastungen bis zu einigen Tausend Ampere auszuhalten haben, bestehen, wie Abb. 2 und 3 auf Taf. XII zeigen, aus einer größeren Anzahl dicker Kupferkabel, damit der Ofen beweglich bleibt.

Die Regulierung der Ofentemperaturen geschieht auf der Primärseite des Transformators. Ursprünglich waren hierfür zwei Möglichkeiten vorhanden: Einerseits konnte die Zahl der den Sekundärwindungen gegenüberstehenden Primärwindungen vergrößert oder verkleinert werden, wodurch eine Grobregulierung ermöglicht war. Andererseits war eine Feinregulierung mit Hilfe eines in 10 Stufen geteilten Vorschaltwiderstandes und eines Schiebewiderstandes möglich. Um die durch die Regulierung mit Vorschaltwiderständen bedingten Energieverluste zu vermeiden, wurde später der Regulierwiderstand durch einen hundertstufigen „Reguliertransformator" ersetzt. Gleichzeitig wurde die Veränderungsmöglichkeit der Zahl der Primärwindungen aufgehoben. Die Wirkungsweise des in „Sparschaltung" ausgeführten „Reguliertransformators" ist aus dem Schaltungsschema zu ersehen. Da die Regulierung nicht stufenlos geschieht, muß beim Schalten der Kurbel der Fein- bezw. Grobregulierung von Stufe zu Stufe jeweils der Hauptschalter des „Schmelztransformators" für kurze Zeit ausgeschaltet werden. Dies ist nötig, um die Bildung von starken Übergangsfunken zu vermeiden. Da im Augenblick des Ausschaltens

die Ofentemperatur stets sofort — und bei sehr hohen Temperaturen zugleich sehr stark — sinkt, wirkt sich das dauernde Ausschalten beim Schalten von Stufe zu Stufe sehr nachteilig für die Gleichmäßigkeit des Temperaturanstieges im Ofen aus, während zugleich das plötzliche Einschalten der gesamten Belastung an den Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer große Anforderungen stellt. Dieser Beanspruchung erwies sich der Bergmann'sche Motorgenerator mit eingebauter Dämpfungswicklung als vollauf gewachsen, während der Anker des zuvor benutzten Einankerumformers wiederholt durchschlagen wurde. Seitdem der neue Motorgenerator in Benutzung ist, wird die Grobregulierung mit Hilfe des „Reguliertransformators" vorgenommen, während die gesamte Feinregulierung durch Veränderung der Erregungsstromstärke des Generators mit Hilfe des in den Erregungsstromkreis eingebauten Regulierwiderstandes ausgeführt wird, der unmittelbar neben dem Beobachter aufgestellt ist. Durch diese Art der Feinregulierung ist eine ausgezeichnete Gleichförmigkeit des Temperaturanstieges sowie eine Temperaturkonstanz auf $\pm 10^0$ bei 2000^0 im Ofen leicht zu erzielen.

Der benutzte Ofen stellt die Ofengröße I der Elektro-Schaltwerk A.G., Göttingen dar. Er ermöglicht die Benutzung von drei verschiedenen Heizrohrgrößen: I a: $30 \times 20 \times 200$ mm (Innendurchmesser × Außendurchmesser × Länge), I b: $28 \times 40 \times 200$ mm, I c: $38 \times 50 \times 200$ mm. Die nach den Angaben der Lieferfirma mit diesen Röhren unter Benutzung des beschriebenen Schmelztransformators sowie des angegebenen Motorgenerators erreichbaren Temperaturen sind: ca. 3050^0 für Größe I a, 2650^0 für Größe I b und 2350^0 für Größe I c. In der vorliegenden Arbeit wurde davon abgesehen, diese möglichen Maximaltemperaturen zu erreichen. Die Heizröhre I a dürfte nach unseren Erfahrungen sicher zur Erzielung von Temperaturen von weit über 2500^0 zu verwenden sein. Mit der Heizröhre I b konnten glatt 2400^0 erreicht werden. Doch ist auch diese Temperatur noch nicht als oberste Grenze der Verwendbarkeit zu betrachten. Die Heizröhre I c wurde stets nur bis zu einer Maximaltemperatur von 1800^0 erhitzt, und es dürfte bei ihr eine wesentliche Überschreitung von 2000^0 deshalb kaum möglich sein, weil die Über-

gangswiderstände zwischen Kohle und Messing recht beträchtlich ins Gewicht fallen. Nach O. Ruff (32) sollen die höchsten, für längere Zeit in Kohlerohrwiderstandsöfen herstellbaren Temperaturen 2700—2800° betragen. Oberhalb dieser Temperatur ist die Verdampfung des Kohlenstoffs und damit die Abnutzung des Heizrohres so groß, daß hieraus einem Konstanthalten derartiger Temperaturen ein Hindernis erwächst. Die von uns verwendeten Kohleröhren sind an beiden Enden etwas abgedreht, und zwar am einen Ende zylindrisch und am anderen Ende konisch. Die dazugehörigen Messingkonusringe zeigen im Innern entsprechende Formen, so daß sie genau auf die Röhren passen. Außen ist dagegen der innen zylindrisch angebohrte Messingkonus konisch, der konisch ausgebohrte zylindrisch geformt. Durch diese Anordnung wird durch Anziehen der Druckschrauben die Herstellung innigsten Kontaktes bei geringster Gefahr eines Bruches der Heizröhre ermöglicht. Vor Inbetriebnahme des Ofens muß darauf geachtet werden, daß die Konusringe und die Messingstrombacken völlig blank sind, damit die Übergangswiderstände auf ein Minimum reduziert werden. Die Kohleröhren bilden fast über ihre gesamte Heizlänge ein Feld von gleicher Temperatur, das in unmittelbarer Nähe des durch die wasserdurchflossene Messingbacke gekühlten Konusringes einen schroffen Temperaturabfall zeigt. Diese Stelle der Röhre ist gegenüber mechanischer Beanspruchung am wenigsten widerstandsfähig. Darum bricht die Kohleröhre, sofern sie durch zu straffes oder schiefes Einklemmen Spannungen erhält, hier leicht durch. Auch macht sich hier die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes durch Abbrand der Röhre am stärksten bemerkbar. Trotzdem gelingt es, die Röhrengröße I a bei Zutritt von Luft drei- bis viermal eine halbe Stunde lang auf etwa 2000° zu halten, ohne daß sich der Abbrand der Röhre durch Verminderung der Wandstärke störend auswirkt. Um die Röhre vor dem Abbrennen zu schützen, genügt es, sie an beiden Enden durch Asbestpropfen zu verschließen. Auf diese Weise ist es möglich, die Betriebsdauer einer Kohleröhre auf etwa das Dreifache zu steigern.

Das Auswechseln der Kohleröhren ist leicht zu handhaben. Nach dem Lockern der Druckschrauben, welche die Konus-

ringe halten, wird mit einem dem Ofen beigegebenen kleinen Hebel der Konusring aus der Messingbacke herausgehoben und die Kohleröhre ausgewechselt.

3. Versuchsanordnung zum Ausschluß der reduzierenden Atmosphäre.

Die großen Vorteile der Öfen mit Kohlerohrwiderstandsheizung, insbesondere des Nernst-Tammann-Ofens, gegenüber anderen Konstruktionen sind: Erreichung extrem hoher Temperaturen, Herstellung von größeren Räumen gleicher Temperatur, direkte Messung wahrer Temperaturen, große Betriebssicherheit, einfache Bedienungsweise und leichte Auswechselbarkeit abgebrannter Heizkörper. Dagegen erfährt die Verwendbarkeit dieser Öfen durch die in ihnen enthaltene reduzierende Atmosphäre eine Beschränkung. Die Ofengase, die sich bei der Erhitzung aus den im Ofen verbliebenen Luftresten bilden und die vornehmlich aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Cyan und Kohlenwasserstoffen bestehen, können in zweifacher Weise eine störende Wirkung bei der Untersuchung von Schmelzgleichgewichten ausüben. Nach O. Ruff (39) nehmen sie an den erhitzten Kohleteilen eine Konzentration an Kohlenstoff an, die der dort herrschenden Temperatur entspricht. Gelangen diese Gase durch Strömung oder Diffusion an kältere Stellen der Röhre, so scheiden sie den Kohlenstoff in Form von Rußwolken aus, welche die optische Temperaturmessung beeinträchtigen. Die andere Wirkung der Ofengase ist rein chemischer Art. Befinden sich im Ofen Stoffe, die gegenüber den reduzierenden Eigenschaften der Gasatmosphäre empfindlich sind — und das sind bei extrem hohen Temperaturen fast alle Stoffe —, so kann eine Reduktion des Schmelzgutes oder des Tiegelmaterials eintreten und das zu untersuchende Präparat verunreinigt werden. Die ermittelten Schmelztemperaturen werden dann von der Erhitzungsdauer abhängig, indem der Schmelzpunkt meist um so tiefer gefunden wird, je langsamer und vorsichtiger die Erhitzung vorgenommen wurde. Da die relativen Mengen der vor dem Schmelzen aufgenommenen Verunreinigungen nach dem Schmelzen nicht mehr zu bestimmen sind, stellen die so ermittelten Schmelzpunkte keine einwandfrei definierten Punkte dar.

Zur Ermittlung wirklich einwandfreier Werte für die Schmelzpunkte von Mineralien muß darum der Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Temperaturbestimmung und die Untersuchungspräparate nach Möglichkeit ausgeschaltet werden. Die bisher hierfür in der Literatur angegebenen Methoden [Siehe die Arbeiten von O. Ruff (40), O. Ruff, H. Seiferheld und J. Suda (41), O. Ruff und M. Konschak (41 a), H. Müller (33) und C. W. Kanolt (42) u. a..], das Arbeiten im Vakuum oder in indifferenter Atmosphäre, vermögen zwar die durch die Ofenatmosphäre bedingten Fehler der Temperaturbestimmung so klein zu machen, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit der optischen Pyrometer fallen. Die reduzierende Wirkung der Ofenatmosphäre läßt sich jedoch hierdurch nicht vollkommen ausschließen. Trotz des besten Vakuums bleiben die Gase noch in geringer Konzentration im Ofenraume vorhanden, insbesondere deshalb, weil sie an den Kohleteilen der Apparatur adsorbiert werden und bei höherer Temperatur sich das Adsorptionsgleichgewicht zugunsten einer höheren Konzentration in der Gasphase verschiebt. Daher bemerkt man mit steigender Temperatur des Ofens ein Nachlassen des Vakuums. Die ständige Durchspülung der Kohleröhre mit einem indifferenten Gase — am besten mit Argon oder einem anderen Edelgase, doch leistet auch Stickstoff in den meisten Fällen gute Dienste — sorgt zwar für dauernde Wegführung der reduzierenden Gase, doch kann sie deren Neubildung aus den adsorbierten Luftresten nicht ausschließen. Ein Durchleiten von Sauerstoff oder Luft zur Oxydation dieser Gase kommt wegen des damit verbundenen Abbrandes der Röhre nicht in Frage.

Daher mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden, um die störende Wirkung der Ofenatmosphäre auszuschließen. Zunächst wurde versucht, die Kohleröhre im Innern mit einer ca. $\frac{1}{2}$ mm dicken Schicht aus Magnesiumoxyd auszukleiden, wie es in entsprechender Weise von O. Ruff (40) mit Vanadinkarbid geschehen ist, was für uns nicht in Anwendung kommen konnte. Diese Schicht sollte die Ausbildung der reduzierenden Atmosphäre im Ofenraume weitgehend herabsetzen, während die dann noch vorhandenen, geringen Mengen reduzierender Gase durch Hindurchleiten eines Luftstromes oxydiert und entfernt werden sollten. Diese Versuche scheiterten, da die Magnesium-

oxydschicht beim Brennen stets abbröckelte. Wir gingen darum dazu über, Röhren aus schwer schmelzbarem Material in die Kohleröhre einzubauen. Röhren aus Magnesiumoxyd schieden wegen ihrer bei 2000° in reduzierender Atmosphäre eintretenden starken Verdampfung aus. Ebenso lieferten Röhren aus unreinem Zirkonoxyd keine befriedigenden Ergebnisse, weil sie bei etwa 1800° starke Schwindung zeigten und Teile der Verunreinigung und des Bindemittels dampfförmig entweichen ließen. Dagegen erwiesen sich die von der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft, Berlin O 17, in den Handel gebrachten Röhren aus reinem Zirkondioxyd[2], die frei von tonigem und kieseligem Bindemittel sind, als durchaus brauchbar. Mit derartigen Röhren wurden eine Reihe von Versuchsanordnungen zum Ausschluß der reduzierenden Ofenatmosphäre ausprobiert, von denen sich folgende am besten bewährt hat:

In die Kohleröhre, Größe I b — s. Fig. 1 —, wird eine 24 cm lange Röhre aus reinem Zirkondioxyd Z von 16 mm Außendurchmesser und 11 mm lichter Weite unter Verwendung des Zirkonoxydpulvers F_2 (hochgeglüht) der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft als Füllmasse des Zwischenraumes zwischen der Zirkonoxydröhre und der Kohlenröhre eingesetzt. Um ein Herausfallen des Pulvers zu verhindern und um die Zirkonoxydröhre im Innern der Kohleröhre zentrisch festzuhalten, werden an beiden Enden drei bis vier Asbestringe R von etwa 5 mm Stärke in die Kohleröhre eingesetzt, durch welche die Zirkonoxydröhre hindurchgeführt wird. Sind die Asbestringe genau passend zur Kohleröhre und zur Zirkonoxydröhre geschnitten, so wird die eingesetzte Zirkonoxydröhre sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Lage der Heizröhre hinreichend festgehalten. Bringt man dann an der Zirkonoxydröhre noch eine Vorrichtung zum Durchleiten eines Luftstromes an, um Spuren von reduzierenden Gasen, die möglicherweise durch Diffusion in die Zirkonoxydröhre hineingelangen können, zu oxydieren, so sind damit die Bedingungen einer einwandfrei oxydierenden Atmosphäre zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten ge-

[2] Die Herstellung und der Vertrieb dieser Röhren ist neuerdings auf die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. übergegangen.

schaffen. Eine derartige Vorrichtung zum Durchleiten von Luft erweist sich dann als besonders wichtig, wenn nach mehrmaliger Benutzung die Zirkonoxydröhre feine, zunächst unmerkliche Risse bekommen hat, durch welche die reduzierenden Gase verhältnismäßig leicht in die Röhre hineingelangen können. Um beim Durchleiten von Luft eine ungestörte Durchsicht durch die Röhre zu behalten, wird auf die Zirkonoxydröhre an beiden Enden je eine ein wenig weitere Röhre aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas mit einem seitlichen Ansatz unter Ver-

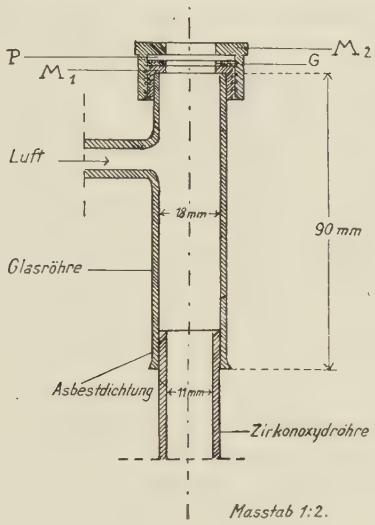


Fig. 3.

wendung von Asbestpapier als Dichtungsmittel aufgesetzt (s. Fig. 3 und Abb. 1 auf Taf. XII). Beide Glasaufsätze sind an dem freien Ende durch eine Metallkappe verschlossen. Diese besteht aus vier Teilen: aus der Messinghülse M_1, die ein Außengewinde trägt und mit einem Gemisch aus Schellack und Canadabalsam auf die Glasröhre aufgekittet ist, dem Gummidichtungsring G, einer genau planparallelen Glasplatte P von 1,9 mm Dicke und einer weiteren Messinghülse M_2, die auf die Hülse M_1 aufgeschraubt werden kann und dadurch die Glasplatte an den auf dem oberen Rand der Hülse M_1 aufliegenden Gummiring luftdicht preßt. Der Luftstrom tritt durch den seitlichen Ansatz der dem Pyrometer zugewandten Glasröhre ein. Er

kommt — s. Abb. 2 Taf. XII — aus einem Gasometer, wird in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, in einem Natronkalkturm von Kohlensäure befreit, in einem Chlorcalcium-Rohr nochmals getrocknet und durch einen Blasenzähler mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet, wodurch seine Strömungsgeschwindigkeit bestimmt werden kann. Eine mittlere Geschwindigkeit des Luftstromes von 100 Blasen pro Minute, die einer bei Zimmertemperatur gemessenen Strömungsgeschwindigkeit von 300 ccm/Min. entspricht, genügt in den meisten Fällen. Für Versuche an solchen Substanzen, bei denen eine Oxydation durch den Luftstrom zu befürchten ist, lassen sich die Spuren reduzierender Gase in den meisten Fällen durch einen sorgfältig getrockneten und von Sauerstoff befreiten Stickstoffstrom von gleicher Geschwindigkeit entfernen.

Die zwischen der Kohleröhre und der Zirkonoxydröhre befindliche Schicht von Zirkonoxydpulver schützt einerseits die Kohleröhre vor Abbrand. Andererseits verhindert sie eine Zerstörung der Zirkonoxydröhre durch Bildung von Zirkonkarbid, die sich bei direkter Berührung von Zirkonoxyd- und Kohleröhre oberhalb 1900° deutlich bemerkbar macht. Bei den ersten Versuchen, die unter Verwendung von Kohleröhren der Größe I a und Zirkonoxydröhren von 15—16 mm äußerem Durchmesser erfolgten, konnte diese Zwischenschicht nur sehr dünn sein, und daher berührten etwas gekrümmte Zirkonoxydröhren die Kohleröhre an einzelnen Stellen. Die Folge davon war, daß an diesen Stellen bei den hohen Temperaturen eine starke Karbidbildung an den Zirkonoxydröhren einsetzte, was zum Zerspringen der Röhren führte. Bei Verwendung von Heizröhren der Größe I b bleibt die Zirkonoxydröhre völlig frei von Karbid, weil der mit Zirkonoxydpulver ausgefüllte Zwischenraum von 5—6 mm Stärke groß genug ist, um jegliche Berührung der beiden Röhren auszuschließen. Eine Karbidbildung tritt nur in der äußersten Zone des die Zirkonoxydröhre als schützende Hülle umgebenden Zirkonoxydpulvers ein. Vor dem Einsetzen der Zirkonoxydröhre muß die Kohle-Heizröhre bei einer Temperatur oberhalb der Maximaltemperatur, bei der die Zirkonoxydröhre während des Versuches benutzt werden soll, ausgeglüht werden, damit alle

bei dieser Temperatur flüchtigen Bindemittel aus der Kohleröhre herausdampfen können. Hierdurch wird die Haltbarkeit der Zirkonoxydröhre beträchtlich erhöht. Dieses Ausglühen geschieht zweckmäßig im Stickstoffstrome unter Verwendung des oben beschriebenen Glasaufsatzes. An Stelle der Zirkonoxydeinsatzröhre, auf welche die Glasröhren sonst aufgesetzt werden, verwendet man hierbei kurze Enden durchgebrochener Zirkonoxydröhren, die vorn und hinten unter Verwendung von Asbestringen als Dichtung in die Heizröhre eingesetzt werden. Für exakte Bestimmungen müssen auch die Zirkonoxydeinsatzröhren vor dem ersten Schmelzversuch ausgeglüht werden, um sie von allen flüchtigen Bestandteilen zu befreien. Die Haltbarkeit der neuerdings von der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft in den Handel gebrachten Zirkonoxydröhren ist gegenüber den älteren Fabrikaten wesentlich erhöht worden. So konnten die neusten Fabrikate mehrmals auf 2350—2400° erhitzt werden, ohne Bruchstellen zu zeigen, während die früheren meist schon nach dem ersten Versuch zerbrachen.

Die Versuchspräparate wurden in dem Ofen stets auf kleinen Sockeln aufgestellt, die je nach den Eigenschaften des Präparates aus Holzkohle, Magnesiumoxyd, Zirkonoxyd oder Iridium bestanden. Zur Herstellung der Zirkonoxydklötze wurde Zirkonoxydpulver F_2 (hochgeglüht) der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, mit Hilfe einer Blechform zu Klötzchen verformt und im Nernst-Tammann-Ofen mit eingesetzter Zirkonoxydröhre im Luftstrom bei 1950—2000° gebrannt.

II. Die Temperaturmessung.

1. Die pyrometrische Apparatur.

Die bei den älteren Schmelzpunktsbestimmungen hoch schmelzender Mineralien meist angewandte Methode der Temperaturmessung mit Hilfe von Segerkegeln hat sich aus verschiedenerlei Gründen als unexakt erwiesen. [S. z. B. Simonis (43).] Ebenso liefert die rechnerische Ermittlung der Schmelztemperaturen aus den zur Erreichung des Schmelzpunktes erforderlichen Strommengen [vgl. Arsem (34)] nur ungenaue Werte. Exakte Werte erhält man dagegen nach den

Methoden der Strahlungspyrometrie [siehe die zusammenfassenden Darstellungen über die Messung hoher Temperaturen von G. K. Burgess und H. Le Chatelier (44), sowie F. Henning (44 a), (44 b)], unter denen die der optischen Pyrometrie eine bevorzugte Stellung einnehmen.

Sämtliche in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Temperaturbestimmungen wurden mit einem optischen Pyrometer nach Wanner ausgeführt. Dieses Instrument war für unsere Zwecke besser geeignet als ein solches vom Holborn-Kurlbaum-Typus, das schnell sich ändernde Temperaturen nur ungenau zu messen erlaubt, da die Angleichung der Glühfaden-Helligkeit eine gewisse Zeit erfordert — s. z. B. Kanolt (42), der mit einem solchen Instrumente seine Messungen ausführte. Das von uns benutzte Pyrometer war das Instrument Nr. 2465 der Firma Dr. R. Hase-Hannover. Es wies drei Meßbereiche M_1, M_2, M_3 auf, die zur Bestimmung von Temperaturen zwischen 650° und 1130°, 840° und 2000°, 1300° und 4000° dienten. Die Temperaturen konnten direkt auf den am Pyrometer angebrachten Skalen abgelesen werden. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß Temperaturen vom Silberschmelzpunkt bis zum Palladiumschmelzpunkt am besten mit dem Meßbereich M_2, solche oberhalb des Palladiumschmelzpunktes mit dem Meßbereich M_3 zu messen sind. Bei der Betätigung des Meßbereiches M_3 wurde ein Rauchglas vor das Pyrometer geschaltet, um das einfallende Licht zu schwächen, während bei Meßbereich M_2 das Licht ungeschwächt in das Pyrometer einfiel. Nach Angabe der Fabrik war das Pyrometer bei etwa 1100° vor einem schwarzen Körper nach Lummer geeicht, und die auf Grund der Wien'schen Strahlungsformel rechnerisch ermittelte Temperaturskala auf dem Teilkreis des Pyrometers aufgetragen worden, wobei die Konstante c des Wien'schen Gesetzes zu 1,44 cm $\times$ Grad angenommen wurde. Der optische Schwerpunkt des in das Pyrometer eingebauten Rotfilters lag bei der roten Wasserstofflinie ($\lambda = 0{,}656\ \mu$).

Die bei der Temperaturbestimmung auf optischem Wege erforderliche Annäherung des erhitzten Raumes an die Strahlungsbedingungen des schwarzen Körpers war bei Verwendung von Heizröhren der Größe I a und I b des Nernst-Tammann-Ofens, mit und ohne Zirkonoxydeinsatzröhre, mit

hinreichender Genauigkeit erfüllt. Um die Bedingungen der schwarzen Strahlung noch besser zu verwirklichen, wurde bei den Temperaturbestimmungen mit dem Wanner-Pyrometer nicht das Untersuchungsobjekt, der erhitzte Kristall, selbst, sondern dessen Unterlage aus Holzkohle, Magnesiumoxyd, Zirkonoxyd oder Wolfram anvisiert. Hierdurch wurden gleichzeitig diejenigen Fehler der Temperaturbestimmung ausgeschlossen, die als Folge der Anisotropie der Strahlung des erhitzten Kristalles hätten entstehen können, wenn dieser direkt mit dem auf dem Polarisationsprinzip beruhenden Wanner-Pyrometer anvisiert worden wäre. In allen Fällen erfolgte die Beobachtung der Untersuchungsobjekte durch das Wanner-Pyrometer, was für eine scharfe Erfassung der Schmelztemperatur wesentlich ist.

2. Die Eichung des Wanner-Pyrometers.

Um die übrigen systematischen Fehler der Temperaturmessung, die teils objektive, durch die Apparatur bedingte Fehler, teils subjektive Beobachtungsfehler waren, auszuschließen, wurde eine Nacheichung des Pyrometers an einer Reihe von Fixpunkten vorgenommen. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß möglichst die gleichen Strahlungs- und Absorptionsbedingungen eingehalten wurden, die bei den eigentlichen Schmelzversuchen gegeben waren. Als Fixpunkte dienten die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt festgelegten Schmelzpunkte der Metalle Silber, Gold, Palladium und Platin. Außerdem wurden noch die Schmelzpunkte von Rhodium und Iridium als Eichpunkte benutzt, für die bisher keine Reichsanstalts-Normaltemperaturen veröffentlicht worden sind.

An jedem der Eichpunkte wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind. In diese Tabelle sind nur solche Beobachtungen aufgenommen worden, denen ein einwandfreies Schmelzen zugrunde lag und die auch methodisch durchaus einwandfrei waren. So sind z. B. solche Messungen in der Tabelle nicht berücksichtigt worden, bei denen eine zu große Erhitzungsgeschwindigkeit in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes die Genauigkeit der Temperaturmessung beeinträchtigt hatte

oder wo infolge einer zu geringen Geschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstromes eine Nebelbildung einen störenden Einfluß auf die Temperaturmessung ausgeübt haben konnte. Die Messungsergebnisse der Tabelle 1 sind mit Ausnahme der Messungen am Silber- und Goldschmelzpunkt in Spalte 4 mit Gewichten versehen (ausgedrückt durch die Zahlen von 1—5), die einen Rückschluß auf die Güte der Messungsergebnisse erlauben. Die besten Messungen sind mit 5, die schlechtesten mit 1 bezeichnet. Unter den methodischen Fehlern, die bei Einführung der Gewichte berücksichtigt werden, ist in erster Linie die Verschiedenheit der Erhitzungsgeschwindigkeit in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes zu nennen, über deren Schwankung nähere Angaben bei der Mitteilung über die Eichversuche an den einzelnen Metallen zu finden sind. Die unter Berücksichtigung der Gewichte (p_1, p_2, p_3 ...) nach der Formel

$$M = \frac{p_1 \cdot m_1 + p_2 \cdot m_2 + p_3 \cdot m_3 + \ldots\ldots}{p_1 + p_2 + p_3 + \ldots\ldots}$$

aus den Einzelmessungen (m_1, m_2, m_3 ....) errechneten Mittelwerte (M) für die an den Eichmetallen mit dem Wanner-Pyrometer beobachteten Schmelzpunkte sind in Spalte 5 angegeben. Spalte 6 und 7 enthalten den mittleren Fehler des Mittelwertes (F_m), bezw. den mittleren Fehler einer Einzelmessung (f_m) mittleren Gewichtes (p_m), berechnet nach den Formeln

$$F_m = \frac{\Sigma(p \cdot f^2)}{(n-1) \cdot \Sigma(p)} \quad \text{und} \quad f_m = \frac{\Sigma(p \cdot f^2)}{p_m \cdot (n-1)}$$

worin f die Abweichungen eines Einzelwertes (m) vom Mittelwerte (M) und n die Anzahl der Einzelmessungen, aus denen der Mittelwert sich herleitet, bedeuten.

1. Eichung am Silberschmelzpunkt.

Zu den Eichversuchen wurde Kahlbaum'scher reiner Silberdraht von 0,5 mm Durchmesser benutzt, der an Stelle der heißen Lötstelle zwischen die beiden Schenkel eines mit einem Millivoltmeter verbundenen Thermoelementes aus Platin-Platin-Rhodium geklemmt und in einer Pyrometerschutzröhre im Nernst-Tammann-Ofen erhitzt wurde. Als Heizröhre wurde eine Kohleröhre, Größe I b, mit eingesetzter Zirkonoxydröhre

verwandt, in die von der einen Seite her die Pyrometerschutzröhre mit dem Thermoelement eingeführt wurde, während die andere Seite durch einen der oben beschriebenen Glasaufsätze zum Gasdurchleiten verschlossen war. Es wurde dafür gesorgt, daß der Silberdraht stets den Boden der Pyrometerschutzröhre berührte, die außen von einem schwachen durch die Zirkonoxydröhre hindurchgeleiteten Stickstoffstrom umspült wurde. Durch das planparallele Fenster des Glasaufsatzes hindurch konnte das in die heißeste Zone des Ofens hineinragende halbkugelförmige Ende der Pyrometerschutzröhre mit dem Wanner-Pyrometer anvisiert und somit dessen Temperatur bestimmt werden. Der Schmelzpunkt des Silbers war an der Unterbrechung des Thermoelement-Stromkreises scharf zu erkennen; und da in der Nähe des Schmelzpunktes mit der sehr geringen Erhitzungsgeschwindigkeit von 1—2° pro Minute gearbeitet wurde, dürften nur sehr geringe Temperaturdifferenzen zwischen Silberdraht und anvisierter Oberfläche des Pyrometerschutzrohres vorgelegen haben. Der an der Skala des Wanner-Pyrometers (Meßbereich M_2) ermittelte Schmelzpunkt des Silbers ergab sich als Mittelwert aus drei Bestimmungen zu $931^0 \pm 2^0$ C.

Der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt festgesetzte G.T.S.-Wert [Gesetzliche Temperaturskala für das Deutsche Reich, 1924 (45a, 45b)] beträgt 960,5° C. Es ergibt sich somit eine am Silberschmelzpunkt für das Wanner-Pyrometer anzubringende Korrektur von + 29,5° C. Daß die gegenüber dem Literaturwert gefundene Abweichung nicht auf eine Verunreinigung des Silberdrahtes zurückzuführen war, wurde durch Bestimmung der im Augenblick des Durchschmelzens des Silbers vorhandenen EMK des Thermoelementes nachgewiesen. Diese stimmte innerhalb der Fehlergrenzen mit der von L. H. Adams (46) angegebenen Thermokraft am Silberschmelzpunkt überein.

2. Eichung am Gold-Schmelzpunkt.

Die Eichungen wurden in der gleichen Weise wie beim Silber an reinem Heraeus'schen Golddraht von 0,4 mm Stärke durchgeführt. Um die Pyrometerschutzröhre herum wurde ein schwacher Luftstrom geleitet. Die Temperatur-

Tabelle 1.

Ergebnisse der Eichungen.

Eichmetall	Versuchs-Nr.	Beobachteter Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F_m)	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f_m)
Silber	1	928	—	931	$\pm 2^0$	$\pm 4^0$
	2	930	—			
	3	935	—			
Gold	3	1028	—	1028	$\pm 1^0$	$\pm 2^0$
	4	1025	—			
	5	1030	—			
	6	1028	—			
Palladium	19	1495	2	1495	$\pm 2^0$	$\pm 8^0$
	20	1500	3			
	21	1505	1			
	23	1515	2			
	24	1470	1			
	29 *	1495	3			
	30 *	1495	3			
	31 *	1500	3			
	36	1485	3			
	37	1500	4			
	42	1490	4			
	43 *	1500	3			
	44 *	1490	3			
	46	1490	2			
	47	1495	2			
Platin	38	1760	1	1738	$\pm 2^0$	$\pm 13^0$
	39	1760	1			
	40	1750	1			
	41	1760	1			
	42	1750	2			
	43	1750	1			
	44	1760	1			
	45	1750	2			
	46	1730	1			
	47	1770	1			
	48	1750	1			
	49	1720	1			
	50	1710	1			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Eichmetall	Versuchs-Nr.	Beobachteter Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F_m)	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f_m)
Platin	51 a β	1730	3	1738	$\pm 2^0$	$\pm 13^0$
	51 b β	1740	4			
	52 b	1740	2			
	53	1740	5			
	54	1745	5			
	55	1750	5			
	56	1735	2			
	57	1720	1			
	58	1720	2			
	59	1725	1			
	60 a	1730	4			
	60 b	1735	4			
	61	1730	4			
	62	1725	3			
	63	1730	3			
	64	1735	4			
Rhodium	9	1915	2	1934	$\pm 5^0$	$\pm 14^0$
	11	1910	3			
	12	1915	1			
	13	1920	3			
	17	1935	2			
	18	1940	4			
	19 b	1940	4			
	20	1935	3			
	21	1940	4			
	22	1960	3			
	23	1955	1			
Iridium	5 b	2350	3	2359	$\pm 7^0$	$\pm 13^0$
	6	2350	4			
	7	2375	1			
	8	2375	3			

bestimmung erfolgte mit Meßbereich M_2 des Wanner-Pyrometers. Der Gold-Schmelzpunkt ergab sich als Mittelwert aus 4 Bestimmungen zu $1028^0 \pm 1^0$ C. Der G.T.S.-Wert (45a, 45b) für den Schmelzpunkt des Goldes beträgt 1063^0 C. Die Korrektion für das Wanner-Pyrometer beim Gold-Schmelzpunkte war somit $+ 35^0$ C. Bei einigen Versuchen wurde die im Augenblick des Durchschmelzens des Golddrahtes vorhandene EMK des Thermoelementes am Millivoltmeter gemessen und innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit der Angabe von L. H. Adams (46) gefunden. Die für das Wanner-Pyrometer festgestellte Abweichung der Schmelztemperatur des Goldes vom Literaturwerte rührte daher nicht von einer Verunreinigung des Golddrahtes her, sondern stellte einen durch die Eichung zu korrigierenden systematischen, methodischen Fehler dar.

3. Eichung am Palladium-Schmelzpunkt.

Auf die Bestimmung des Palladium-Schmelzpunktes als des obersten Eichpunktes der mit Meßbereich M_2 und des untersten Eichpunktes der mit Meßbereich M_3 bestimmbaren Temperaturen wurde besondere Sorgfalt verwendet.

Ein Teil der Eichversuche, der in der Tabelle 1 durch ein * kenntlich gemacht ist, wurde in der gleichen Weise wie beim Silber und Gold mit reinstem Palladiumdraht von Heraeus von 0,4 mm Stärke durchgeführt. Nur wurde bei einigen dieser Versuche an Stelle des die Pyrometerschutzröhre von außen umspülenden Luftstromes ein Luftstrom mit Hilfe einer dünnen Röhre aus K-Masse durch das Innere der Pyrometerschutzröhre hindurchgeleitet. Die übrigen Eichversuche wurden in folgender Versuchsanordnung durchgeführt: Eine kleine aus einer einzigen Windung bestehende Spirale von etwa 2 mm Durchmesser aus 0,4 mm starkem Palladiumdraht, die mit einem Haar auf einem kleinen Zirkonoxydsockel festgebunden in die Zirkonoxydeinsatzröhre des Ofens eingeführt worden war, wurde im Luftstrom zum Schmelzen erhitzt und die Temperatur des Zirkonoxydsockels im Augenblick des Zusammenfallens der Drahtspirale mit dem Wanner-Pyrometer bestimmt. Die Drahtspirale, die im Pyrometer als leuchtender Kreisring sichtbar war, fiel sehr plötzlich zusam-

men, so daß der Schmelzpunkt scharf zu beobachten war. Es bildete sich stets eine kleine Schmelzkugel aus, die nach dem Abkühlen nicht die geringste Spur einer Oxydhaut, wie sie von F. E. Carter (47) und G. Tammann und I. Schneider (48) beschrieben worden ist, zeigte. Die Temperaturmessungen erfolgten bei allen Bestimmungen des Palladium-Schmelzpunktes ausschließlich mit Meßbereich M_2 des Wanner-Pyrometers, weil die Lichtintensitäten, die bei Verwendung von Meßbereich M_3 zum Vergleich gebracht werden, infolge des vorgeschalteten Rauchglases zu gering sind, um gut reproduzierbare Werte für den Palladium-Schmelzpunkt zu liefern. Die für den Palladium-Schmelzpunkt nach beiden Methoden erhaltenen Temperaturen zeigen gute Übereinstimmung. Der unter Berücksichtigung der Gewichte der Messungen berechnete Mittelwert für den Palladium-Schmelzpunkt ergibt sich zu $1495^0 \pm 2^0$ C. Da der G.T.S.-Wert (45a, 45b) für den Palladium-Schmelzpunkt 1557^0 C beträgt, ist für die Bestimmungen mit Meßbereich M_2 des Wanner-Pyrometers beim Palladium-Schmelzpunkt eine Korrektur von $+ 62^0$ C anzubringen.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß das Palladium nur dann ein normales Schmelzen, d. h. ein Zusammenfallen zu einer kleinen Kugel zeigte, wenn es in vollständig trockner Luft erhitzt wurde. Beim Erhitzen in feuchter Luft oder in Stickstoff fiel die Drahtspirale meist weit unterhalb ihres Schmelzpunktes zusammen. Unter dem Binokular konnte festgestellt werden, daß der zusammengefallene Palladiumdraht schwammig gequollen war und sich teils mit einer grünlichen, teils mit einer rötlich violetten Anlauffarbe überzogen hatte. Bei einigen Präparaten war ein regelrechtes Zusammenfließen des veränderten Drahtes eingetreten. Die Natur dieser Veränderung konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden. Bei der Mittelwert-Bildung wurden entsprechend den auf S. 341 gemachten Ausführungen nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen das Schmelzprodukt kugelförmig war und keinerlei Anlauffarben zeigte. Die beschriebene Veränderung des Palladiums machte sich ebenfalls bei den Versuchen nach der Thermoelement-Drahtmethode bemerkbar. Hier äußerte sie sich durch ein plötzliches Absinken der EMK

des Thermoelements, während zugleich der Palladiumdraht zwischen den Schenkeln des Thermoelements brüchig geworden war und das gleiche Aussehen zeigte wie die in feuchter Atmosphäre auf dem Zirkonoxydklötzchen erhitzten Drähte.

Um für die Messungen mit Meßbereich M_3 des Wanner-Pyrometers die beim Palladium-Schmelzpunkt gültige Korrektion zu ermitteln, wurde folgendes Extrapolationsverfahren angewandt: In einer Zirkonoxydröhre wurde unter Benutzung der oben beschriebenen Versuchsanordnung ein Zirkonoxydklötzchen auf eine Reihe von Temperaturen zwischen 1525° und 1600° C (gemessen mit Meßbereich M_2) erhitzt und dessen Temperaturen abwechselnd mit Meßbereich M_2 und M_3 bestimmt. Da bei diesen Temperaturen die Lichtintensitäten, die bei Verwendung von M_3 im Wanner-Pyrometer zum Vergleich gebracht werden, wesentlich größer sind als beim Palladium-Schmelzpunkt, konnten auch mit M_3 gut reproduzierbare Werte erhalten werden. Die zu einander gehörigen Wertepaare für die Ablesungen mit M_2 und M_3 bei konstanter Temperatur der anvisierten Fläche sind für eine Reihe von Temperaturen zwischen 1525° und 1600° C in Tabelle 2 zusammengestellt. In dieser Tabelle sind außerdem die drei besten Wertepaare, die für Temperaturen zwischen 1490° und 1500° C (mit M_2 gemessen) beim Vergleich von M_2 und M_3 erhalten werden konnten, angeführt. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die mit M_3 bestimmten Temperaturen sämtlich höher liegen als die mit M_2 ermittelten. Die Differenz zwischen den mit den beiden Meßbereichen ermittelten Angaben schwankt zwischen + 28° und + 50° und zeigt keinerlei Gang. Unter Berücksichtigung der in Spalte 4 angegebenen Gewichte läßt sich eine mittlere Abweichung der Angaben von Meßbereich M_3 gegenüber denen von Meßbereich M_2 von + 39° C für das untersuchte Temperaturgebiet berechnen. Addiert man diesen Betrag der mittleren Abweichung zu der mit M_2 bestimmten Schmelztemperatur des Palladiums, so erhält man auf rechnerischem Wege den durch direkte Bestimmung nur sehr ungenau erfaßbaren Wert für die Lage des Palladium-Schmelzpunktes auf der Skala von M_3 zu 1534° C. Der beste durch direkte Bestimmung mit M_3 erhaltene Wert für den Palladium-Schmelzpunkt lag bei 1525° C. Seine Abweichung

Tabelle 2.

Vergleich der Angaben von Meßbereich M_2 und Meßbereich M_3 für das Temperaturgebiet von 1500—1600° C.

Abgelesene Temperaturen in Grad C		Differenz in Grad C	Gewicht der Messung	Mittelwert in Grad C	Mittl. Fehler des Mittelwertes	Mittl. Fehler einer Einzelmessung
mit M_2	mit M_3		(p)	(M)	(F_m)	(f_m)
1525	1575	+ 50	1			
1556	1600	+ 44	2			
1575	1620	+ 45	2			
1575	1610	+ 35	4			
1575	1610	+ 35	4			
1512	1555	+ 43	4			
1603	1648	+ 45	3			
1570	1611	+ 41	2			
1582	1627	+ 45	3			
1592	1640	+ 48	2			
1549	1586	+ 37	3			
1562	1597	+ 35	4			
1503	1539	+ 36	4	+ 39	± 1°	± 6°
1508	1542	+ 34	3			
1550	1582	+ 32	2			
1524	1562	+ 38	3			
1552	1596	+ 44	3			
1495	1528	+ 33	1			
1495	1529	+ 34	2			
1497	1525	+ 28	1			
1595	1640	+ 45	1			
1625	1665	+ 40	1			
1537	1575	+ 38	1			
1575	1608	+ 33	2			

von — 9° C gegenüber dem errechneten Werte ist größer als der mittlere Fehler einer Einzelmessung, die bei der Bestimmung des Palladium-Schmelzpunktes mit M_2 zur Mittelwertbildung benutzt wurde. Aus dem durch Extrapolation erhaltenen Werte für die Lage des Schmelzpunktes des Palladiums auf M_3 und dem Literaturwert von 1557° C ergibt sich die für M_3 beim Palladium-Schmelzpunkt anzubringende Korrektion von + 23° C.

4. Eichung am Platin-Schmelzpunkt.

Die Eichversuche am Platin-Schmelzpunkt wurden in der beim Palladium beschriebenen Anordnung durchgeführt. Zur Verwendung kamen kleine aus einer einzigen Windung bestehende Spiralen von etwa 2 mm Durchmesser, hergestellt aus reinstem Heraeus'schen Platindraht von 0,4 mm Stärke, die auf kleinen Zirkonoxydklötzchen — mit einem Haar festgebunden — in den Ofen eingeführt waren. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit Meßbereich M_3 des Wanner-Pyrometers. Die Drahtspiralen fielen, nachdem der Schmelzpunkt erreicht war, augenblicklich zu einer kleinen Schmelzkugel zusammen, die nach dem Abkühlen eine schön metallisch glänzende Oberfläche zeigte. Als Mittelwert aus den 29 in Tabelle 1 aufgeführten Bestimmungen ergibt sich der Schmelzpunkt des Platins zu $1738^0 \pm 2^0$ C. Der G.T.S.-Wert (45a, 45b) für den Schmelzpunkt des Platins beträgt 1770^0 C. Die beim Platin-Schmelzpunkt anzubringende Korrektion für M_3 des Wanner-Pyrometers errechnet sich daher zu $+ 32^0$ C.

Bei einem Teil der Eichversuche zeigten sich ähnliche Unregelmäßigkeiten wie beim Palladium, indem das Platin weit unterhalb seines Schmelzpunktes zusammenfiel. Dies trat dann ein, wenn das Platin in feuchter Luft oder in feuchtem Stickstoff erhitzt wurde, oder wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Luftstromes zu gering war. In diesen Fällen floß das Platin gewöhnlich zu einer grauen Masse auf dem Zirkonoxydsockel zusammen. Auf eine Bestimmung der Natur der am Platin eingetretenen Veränderung mußte im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet werden. Bei der Mittelwertbildung wurden solche Messungen entsprechend den auf S. 341 dieser Arbeit gemachten Ausführungen nicht verwertet.

5. Eichung am Rhodium-Schmelzpunkt.

Die Eichversuche am Rhodium-Schmelzpunkt wurden in der beim Palladium und Platin beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Es fand reiner Heraeus'scher Rhodium-Walzdraht von 0,6 mm Stärke Verwendung. Da dieser Draht nicht biegsam war, konnten keine Drahtspiralen, sondern nur etwa drei bis fünf Millimeter lange gerade Drahtstückchen zur Anwendung kommen, die in ungebrannte Zirkon-

oxydklötzchen eingesteckt wurden. Während der Versuche wurde ein kräftiger Luftstrom durch die Zirkonoxydröhre hindurchgeleitet, um Spuren reduzierender Gase zu oxydieren. Bei zu langsamem Durchleiten der Luft erfolgte verschiedentlich, besonders, wenn die Zirkonoxydröhre Sprünge erhalten hatte, bereits etwa 100° unterhalb des Schmelzpunktes ein Zusammenfallen des Rhodiumdrahtes, das ein Schmelzen vortäuschen konnte. Die Stärke des Luftstromes wurde darum derart einreguliert, daß etwa 120 Blasen in der Minute durch den Blasenzähler gingen, was einer Strömungsgeschwindigkeit von 400—450 ccm pro Minute bei Zimmertemperatur entspricht. Die Gefahr einer Verunreinigung des Rhodiums durch Rhodiumoxyd war nicht zu befürchten, da das zwischen 300° und 1000° C auf der Oberfläche des Drahtes gebildete Rhodiumoxyd nach A. Gutbier (49) bei 1100—1150° C einen Zerfall in seine Komponenten erleidet. Das Rhodium schmolz jeweils im Augenblick zu einer kleinen Kugel, die nach dem Abkühlen eine dünne Oxydhaut zeigte. Die für den Rhodium-Schmelzpunkt mit Meßbereich M_3 des Wanner-Pyrometers bestimmten Werte sind in Tabelle 1 enthalten. Als Mittelwert aus 11 Bestimmungen ergibt sich der Rhodium-Schmelzpunkt unter Berücksichtigung der Gewichte der Messungen zu $1934^0 \pm 5^0$ C.

Da für den Schmelzpunkt des Rhodiums bisher kein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bekannt gegebener G.T.S.-Wert existierte, mußte zwischen den nicht unerheblich voneinander abweichenden, bisher veröffentlichten Literaturwerten eine Entscheidung getroffen werden. Zur Auswahl standen die Angabe in den „Wärmetabellen" der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (50) und der Wert von H. v. Wartenberg (23). In den „Wärmetabellen" ist der Rhodium-Schmelzpunkt mit 1920° C angegeben. Dieser Wert geht auf die Bestimmungen der schwarzen Temperatur des Rhodium-Schmelzpunktes von L. Holborn und F. Henning (51), sowie des Reflexionsvermögens des Rhodiums bei 1200° durch F. Henning (52) zurück. Unter Benutzung dieses Wertes für den Rhodium-Schmelzpunkt ergäbe sich für das Wanner-Pyrometer beim Rhodium-Schmelzpunkt eine Korrektion von — 14° C. Diese Korrektion fügt sich ganz

und gar nicht in die Reihe der an den übrigen Eichmetallen bestimmten Korrektionen ein. Von H. v. Wartenberg (23) ist der Schmelzpunkt des Rhodiums im Wolfram-Röhrenofen unter den Strahlungsbedingungen des schwarzen Körpers zu 1940° C bestimmt worden. Bei diesen Bestimmungen wurde der Wert von 1745° C für den Platin-Schmelzpunkt und die Strahlungskonstante c = 14 600 zugrunde gelegt. H. v. Wartenberg (23) hat fernerhin die von L. Holborn und F. Henning (51) bestimmte schwarze Temperatur des Rhodium-Schmelzpunktes auf die Konstante c = 14 600 umgerechnet und aus diesem Werte unter Verwendung des von ihm neu bestimmten Absorptionsvermögens des Rhodiums (53) den Schmelzpunkt des Rhodiums zu 1946° C erhalten. Dieser Wert stimmte mit dem von H. v. Wartenberg im schwarzen Körper gemessenen Schmelzpunkt des Rhodiums auf 6° C überein. Bei Umrechnung auf die zur Zeit gültige Konstante des Wien'schen Gesetzes (45) c = 14 300 erhöht sich der von H. v. Wartenberg im schwarzen Körper erhaltene Wert auf 1970° C. Dieser Wert für den Schmelzpunkt des Rhodiums, der auch in den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1925 und Ergänzungsband 1927, angegeben ist, ergibt eine für das Wanner-Pyrometer beim Rhodium-Schmelzpunkt anzubringende Korrektion von + 36° C, die nach Größe und Vorzeichen durchaus im Einklang mit den übrigen Punkten der Fehlerkurve steht. Daher wurde der v. Wartenberg'sche Wert für den Rhodium-Schmelzpunkt der Angabe aus den „Wärmetabellen" vorgezogen. Die beim Rhodium-Schmelzpunkt für das Wanner-Pyrometer anzubringende Korrektion ergibt sich damit zu + 36° C.

Der in den „Wärmetabellen" angegebene Schmelzpunkt für Rhodium von 1920° wurde von L. Müller (86) zur Eichung eines lichtelektrischen Pyrometers benutzt. Die bei dieser Temperatur ermittelten Eichwerte ordneten sich mit den übrigen Eichpunkten mit für die Versuchszwecke ausreichender Genauigkeit in Geraden — den Eichkurven A, B, C —, wobei die für die höchsten Temperaturen gültige Kurve C größere Abweichungen zeigte als die beiden ersten. Wird in diese Diagramme der von uns als richtig angenommene Schmelzpunkt des Rhodiums von 1970° statt 1920° eingesetzt, so

lassen sich die Eichpunkte der Kurven A und B genau durch gerade Linien verbinden, während die Eichkurve C dadurch keine Verbesserung erfährt.

6. Eichung am Iridium-Schmelzpunkt.

Die Eichversuche am Iridium-Schmelzpunkt wurden entsprechend den beim Palladium-, Platin- und Rhodium-Schmelzpunkt mitgeteilten Versuchen mit reinem Iridium-Walzdraht von 0,5 mm Stärke durchgeführt. Da der Iridium-Walzdraht nicht biegsam ist, wurden wie beim Rhodium kleine Drahtstückchen von 3—5 mm Länge senkrecht in ungebrannte Zirkonoxydsockel gesteckt, indem das eine Ende des Drahtes etwa 1—2 mm tief in den Sockel hineingebohrt wurde. Der durch die Zirkonoxydröhre hindurchgeleitete Luftstrom war etwas stärker als bei den Versuchen am Rhodium-Schmelzpunkt. Es gingen durchschnittlich 140 Blasen/Minute durch den Blasenzähler, was einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 500 ccm pro Minute entspricht. Bei einer Geschwindigkeit des Temperaturanstieges in der Nähe des Schmelzpunktes von 5—10° pro Minute konnte bei 4 Versuchen das Zusammenschmelzen des Iridiums zu einer kleinen Kugel sehr genau beobachtet werden. Die für den Iridium-Schmelzpunkt mit dem Meßbereich M_3 des Wanner-Pyrometers erhaltenen Temperaturen sind in Tabelle 1 enthalten. Unter Berücksichtigung der Gewichte der Messungen ergibt sich der Mittelwert von 2359° ± 7° C. Die Schmelzprodukte hatten sich meist beim Abkühlen schwach oxydiert, sodaß sie als kleine graue Tröpfchen auf dem Zirkonoxydsockel lagen, doch trat nach dem Abkratzen der Oxydschicht deutlich der Metallglanz des Iridiums zutage.

Da für den Iridium-Schmelzpunkt ebenfalls noch kein G.T.S.-Wert von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bekanntgegeben ist, mußte unter den bisher veröffentlichten Literaturangaben ein Wert ausgewählt werden, der als Fixpunkt für die Eichversuche gelten sollte. Hierzu ließ sich der in den „Wärmetabellen" enthaltene, auf Messungen von L. Holborn und F. Henning (51) und F. Henning (52) beruhende Wert von 2340° C nicht verwenden, da sich bei Benutzung dieses Wertes eine Korrektion für das Wanner-Pyrometer von — 19° C am Iridium-Schmelzpunkt ergeben

hätte, die sich nicht mit den an den übrigen Eichmetallen bestimmten Korrektionen in eine Kurve hätte bringen lassen. Dagegen ließ sich wieder der von H. v. Wartenberg (23) im Wolfram-Röhrenofen unter den Bedingungen des schwarzen Körpers bestimmte Wert von 2360° C gut verwenden, der durch Umrechnung auf die zur Zeit gültige Konstante des Wien'schen Gesetzes c = 14 300 zu 2415° C wird. Unter Zugrundelegung dieses umgerechneten v. Wartenberg'schen Wertes von 2415° C ergibt sich eine Korrektion für das Wanner-Pyrometer von + 56° C, die in die Fehlerkurve gut hineinpaßt. Von H. v. Wartenberg ist aus dem auf die Konstante c = 14 600 umgerechneten Werte für die von L. Holborn und F. Henning (51) ermittelte schwarze Temperatur des Iridium-Schmelzpunktes unter Benutzung des von ihm [s. H. v. Wartenberg (53)] neu bestimmten Wertes für das Absorptionsvermögen des Iridiums der wahre Schmelzpunkt des Iridiums zu 2348° C berechnet worden. Dieser durch Berechnung erhaltene Wert stimmt mit dem von H. v. Wartenberg am schwarzen Körper gemessenen Werte bis auf 12° C überein. Wegen seiner glatten Einfügung in die Fehlerkurve wurde aber der auf die Konstante c = 14300 umgerechnete auf der Messung im schwarzen Körper beruhende v. Wartenberg'sche Wert von 2415° C als wahrscheinlichster Wert der Literatur für den Iridium-Schmelzpunkt angenommen. Hieraus ergibt sich die für Meßbereich M_3 des Wanner-Pyrometers beim Iridium-Schmelzpunkt anzubringende Korrektion zu + 56° C.

Die Mittelwerte der mit dem Wanner-Pyrometer bestimmten Schmelzpunkte der Eichmetalle sowie die zugehörigen Literaturwerte und errechneten Korrektionen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Aus den in Spalte 2 dieser Tabelle angegebenen Schmelztemperaturen und den in Spalte 5 enthaltenen Korrektionen wurde eine Fehlerkurve (Fig. 4) konstruiert. Hierzu wurden die beobachteten Temperaturen als Abszissen und die zugehörigen Korrektionen als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. Die Verbindung der erhaltenen Punkte durch einen einzigen Kurven-

Tabelle 3.

Korrektionen für das Wanner-Pyrometer.

Eichmetall	Beobachteter Schmelzpunkt (Mittelwert aus Tabelle Nr. 1)	Meßbereich	Literaturwert	Korrektion für das Wanner-Pyrometer
Silber	$931^0 \pm 2^0$	M_2	$960{,}5^0$	$+ 29{,}5^0$
Gold	$1028^0 \pm 1^0$	M_2	1063^0	$+ 35^0$
Palladium	$1495^0 \pm 2^0$	M_2	1557^0	$+ 62^0$
	$(1534^0 \pm 2^0)$	(M_3)	1557^0	$+ 23^0$
Platin	$1738^0 \pm 2^0$	M_3	1770^0	$+ 32^0$
Rhodium	$1934^0 \pm 5^0$	M_3	1970^0	$+ 36^0$
Iridium	$2359^0 \pm 7^0$	M_3	2415^0	$+ 56^0$

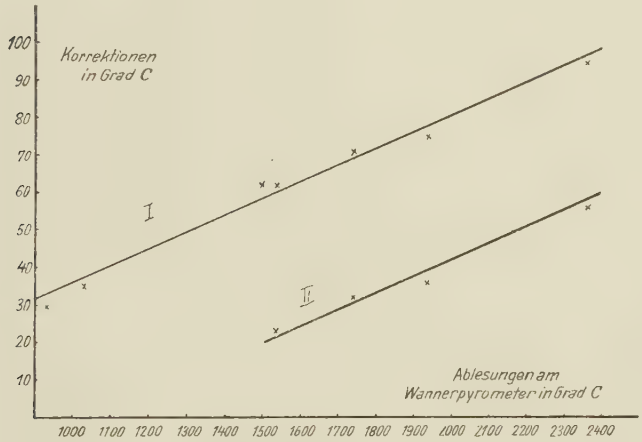


Fig. 4.

zug war zunächst nicht möglich, da sich zwei verschiedene Gruppen von Punktlagen gebildet hatten, die den Messungen mit M_2 bezw. M_3 entsprachen. Da sich aus den auf S. 349 mitgeteilten Messungen ergeben hatte, daß der Meßbereich M_3 um 39^0 höhere Temperaturen lieferte als M_2, so wurden alle für den Bereich M_3 hier ermittelten Korrektionswerte um diesen Betrag erhöht, um den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Größe der Korrektion und Höhe der am Pyrometer

abgelesenen Temperatur zu erkennen. Wie Fig. 4 zeigt, verschwindet dann der vorher klaffende Sprung zwischen den mit M_2 und M_3 erhaltenen Werten, und es läßt sich die Gesamtheit der ermittelten Punkte — da keinem derselben ein besonderes Gewicht beigelegt werden soll — gut durch die ausgezogene Gerade I der Figur interpolieren.

Die mittlere Abweichung der Ordinatenwerte dieser Kurve von den zur Konstruktion benutzten Ordinatenwerten ergibt sich zu $\pm 3^0$ C, sodaß sämtliche abgelesenen Korrektionswerte mit einem Fehler von $\pm 3^0$ C behaftet sind. Für die mit Meßbereich M_3 ausgeführten Messungen sind sämtliche an der Geraden abgelesenen Korrektionen um 39^0 zu vermindern. Zur Vereinfachung der Ablesung der Korrektionen für Meßbereich M_3 ist der über 1500^0 C liegende Teil der Kurve I mit um 39^0 verminderten Ordinaten als Kurve II in Fig. 4 eingezeichnet, an der direkt die für M_3 gültigen Korrektionen abgelesen werden können.

In der durch die Fehlerkurve gegebenen Korrektion sind für alle Temperaturen zwischen 960^0 und 2350^0 C, die mit M_2 und M_3 bestimmt werden, die Einzelkorrektionen für alle systematischen Fehler zusammengefaßt. Sie umfaßt also insbesondere die Fehler der Pyrometerskala, die Abweichung der Ofenstrahlung von der schwarzen Strahlung, die Absorption des Lichtes durch das am Ofen angebrachte Glasfenster, sowie durch im Strahlengang befindliche Gase und die bei der photometrischen Messung entstehenden systematischen Fehler. Voraussetzung für die Verwendung dieser Korrektionen bei den weiteren Messungen ist naturgemäß, daß letztere unter den gleichen experimentellen Bedingungen ausgeführt werden wie die Eichversuche. So muß insbesondere der durch die Apparatur geleitete Gasstrom stets entsprechend einreguliert werden und durch immer wiederholte Prüfungen — mit einer Amylacetat-Lampe — die konstante Helligkeit der Vergleichslampe des Wanner-Pyrometers gewährleistet sein.

Dagegen sind in der durch die Fehlerkurve gegebenen Korrektion die zufälligen subjektiven und jene methodischen Fehler nicht enthalten, die durch die Untersuchungssubstanz gegeben sind.

III. Spezielle Versuchsanordnungen zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten.

Im Laufe der Zeit sind für die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten insbesondere drei Methoden ausgearbeitet worden, über die Näheres in den zusammenfassenden Darstellungen über die Mineralschmelzpunkte von C. Doelter (54), Boeke-Eitel (55) und A. L. Day (56) zu finden ist. Es sind dies: die optische (direkte) Methode, die dynamische (thermische) Methode und die statische (indirekte) Methode.

Die optische Methode benutzt als Zeichen des Schmelzens die sichtbare Formänderung des Kristalles. Zu jeder Schmelzpunktsangabe gehört darum die genaue Beschreibung der Formänderung, auf die die Schmelzpunktsbestimmung bezogen wurde. Die älteren Angaben über die Schmelzpunkte der Mineralien (siehe z. B. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl. 1925 und Ergänzungsband 1927) weichen infolge der Verschiedenartigkeit der zugrunde liegenden Formänderungen stark von einander ab. Die optische Methode liefert nur dann zuverlässige Werte, wenn als Schmelzpunkt der Beginn der Formänderung des Kristalles erfaßt wird und wenn die Temperatur des sichtbaren Fließens mit der Temperatur der Zerstörung des Kristallgitters übereinstimmt. Dies ist bei einer großen Reihe von Mineralien, die zähflüssige Schmelzen liefern, nicht der Fall.

Die dynamische Methode ist auch dann anwendbar, wenn der Kristall im Augenblick der Zerstörung seines Gitteraufbaues noch keine sichtbaren Veränderungen seiner äußeren Formen zeigt. Sie verwendet zur Bestimmung des Schmelzpunktes eine der beim Schmelzen sich anisotrop ändernden Eigenschaften des Kristalls. Meistens wird hierzu die Änderung des Wärmeinhaltes („thermische Methode“) benutzt, indem mit dem Thermoelement Erhitzungs- oder Abkühlungskurven aufgenommen werden, auf denen sich die im Augenblick der Zerstörung des Gitteraufbaues eintretende Wärmetönung durch einen Knick zu erkennen gibt. Für genaue Messungen sind verhältnismäßig große Substanzmengen nötig, damit nicht durch Wärmeleitung und -strahlung der Haltepunkt undeutlich wird. Zudem ist für sehr hohe Temperaturen, die mit dem optischen

Pyrometer bestimmt werden müssen, die dynamische Methode deshalb nicht sonderlich geeignet, da die mit dem Pyrometer beobachtete Oberflächentemperatur meistens verschieden von der im Innern der erhitzten Substanz herrschenden ist. Es sind zwar Methoden ausgearbeitet worden, um die dynamische Methode auch bei sehr hohen Temperaturen anwenden zu können [s. E. S. Shepherd und G. A. Rankin (57) und C. W. Kanolt (42)]; doch dürften diese oftmals zu nicht unerheblichen Fehlern führen (vgl. z. B. die Bemerkungen über die Kanolt'sche Bestimmung des Schmelzpunktes von Aluminiumoxyd auf S. 372 dieser Arbeit).

Dagegen ist die statische (indirekte) Methode vor allem für die Bestimmung der Schmelzpunkte sehr hoch schmelzender Mineralien geeignet, insbesondere, seitdem von den Forschern der Carnegie Institution in Washington [siehe u. a. E. A. Shepherd und G. A. Rankin (57), sowie J. B. Ferguson und H. E. Merwin (58)] eine Reihe von apparativen Feinheiten beschrieben worden sind. Die statische Methode wird im allgemeinen in Verbindung mit der optischen Methode angewandt. Sie besteht darin, daß kleine Proben der Substanz in einer geeigneten Aufhängevorrichtung auf verschiedenen Temperaturen in der Nähe des vorher nach der optischen Methode bestimmten ungefähren Schmelzpunktes eine dem Verhalten der Substanz angepaßte Zeitdauer erhalten und nach dem Abschrecken durch plötzliches Einfallenlassen in Wasser oder Quecksilber unter dem Mikroskop daraufhin untersucht werden, ob ein Schmelzen eingetreten ist. Auf diese Weise läßt sich eine sehr genaue Bestimmung des Schmelzpunktes auch von sehr hoch und von sehr zähflüssig schmelzenden Mineralien vornehmen. Diese Methode ist darum für diejenigen Stoffe von allergrößter Wichtigkeit, bei denen der Punkt sichtbaren Schmelzens nicht mit dem Temperaturpunkt der Zerstörung des Gitteraufbaues zusammenfällt, und darum die optische (direkte) Methode versagt.

Mit dem Kurzschluß-Ofen nach W. Nernst und G. Tammann und der beschriebenen Versuchsanordnung zum Ausschluß der reduzierenden Atmosphäre können Schmelzpunkte sehr hoch schmelzender Mineralien nach der optischen, dynamischen und statischen Methode bestimmt werden. Auf die

Ausarbeitung einer speziellen Versuchsanordnung zur Anwendung der dynamischen Methode wurde wegen der dieser Methode bei der Bestimmung sehr hoch liegender Schmelzpunkte anhaftenden Mängel verzichtet. Die Versuche über die Ausarbeitung von Schmelzpunktsbestimmungen nach der statischen Methode im Nernst-Tammann-Ofen sind noch nicht abgeschlossen, während für die optische (direkte) Methode bereits genügend Versuchsmaterial vorliegt, das ihre Anwendbarkeit im Nernst-Tammann-Ofen sicherstellt.

Die Bestimmung von Schmelzpunkten im Nernst-Tammann-Ofen nach der optischen (direkten) Methode ist bereits bei den Eichversuchen an den Metallschmelzpunkten in ihren Grundzügen beschrieben worden. Es sollen deshalb hier nur noch einige speziell für die Ermittlung von Mineralschmelzpunkten erforderliche Angaben über die Versuchsanordnung bei der Anwendung der optischen Methode folgen, wie sie den in Teil C der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Einzelergebnissen zugrunde liegt.

Als Anzeichen des Schmelzbeginns wurde die erste Abrundung der Kristallkanten angesehen. Das Zusammenschmelzen der untersuchten Mineralien erfolgte meistens so schnell, daß zwischen der an der Unterlage bestimmten Temperatur der ersten Kantenabrundung und der Temperatur des völligen Zusammenschmelzens nur eine Differenz von ca. 10^0 vorhanden war. In die tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse sind außer den beobachteten Schmelzpunkten die Gewichte der Messungen aufgenommen worden, die bei der Mittelwertbildung zugrunde gelegt wurden. (Über die Abstufung der Gewichte, sowie über die durch die Einführung der Gewichte bei der Mittelwertbildung mögliche Korrektion der systematischen Fehler und über die Berechnung des Mittelwertes, des mittleren Fehlers des Mittelwertes und des mittleren Fehlers einer Einzelmessung ist das Nähere auf S. 341 ff. mitgeteilt.) Da die Eichkurve des Wanner-Pyrometers mit einem mittleren Fehler von $\pm 3^0$ an die Schmelzpunkte der Eichmetalle angeschlossen wurde, sind sämtliche Temperaturmessungen dieser Arbeit mit einem Fehler von $\pm 3^0$ behaftet. Dieser Fehler ist in den Tabellen bei der Mittelwertbildung nicht mitberücksichtigt, so daß zu

dem in den Tabellen angegebenen mittleren Fehler des Mittelwertes, der die Reproduzierbarkeit oder „Streuung" des Mittelwertes angibt, dieser Fehler von $\pm 3^0$ noch nach den Gesetzen der Fehlerrechnung addiert werden muß. Die Absolutwerte der in dieser Arbeit bestimmten Mineralschmelzpunkte weisen einen Fehler auf, der zwischen ± 3 und $\pm 10^0$ schwankt.

Als Untersuchungsmaterial wurden zu den meisten Schmelzpunktsbestimmungen kleine Kristalle oder Splitter von größeren Kristallen benutzt, die, sofern sie keine geraden Kanten und ebenen Flächen aufwiesen, durch Anschleifen auf der Schmirgelscheibe mit solchen versehen wurden. Beim Aluminiumoxyd wurden auch Versuche an pulverförmigem Material ausgeführt. Die Kristalle haben, sofern sie so klein sind, daß sich in ihnen kein merkliches Temperaturgefälle ausbildet, den Vorteil, daß an ihnen der Schmelzbeginn genauer festgestellt werden kann. Wendet man pulverförmiges Untersuchungsmaterial — beispielsweise in Form von Preßklötzen — an, so kann der Schmelzpunkt leicht zu tief bestimmt werden, indem das Sintern für ein Schmelzen gehalten wird. Und weiter tritt bei der Anwendung von Pulvern solcher Stoffe, die gegenüber der Ofenatmosphäre empfindlich sind, leichter eine Reaktion mit der Ofenatmosphäre ein als bei größeren Kristallen.

Wie bereits auf S. 339 mitgeteilt, wurden die Versuchspräparate auf kleinen Sockeln aufgestellt. Für die Untersuchungen unter reduzierenden Bedingungen wurden ausschließlich Holzkohlesockel verwandt. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen in indifferenter Atmosphäre oder im Luftstrom fanden Klötzchen aus Zirkonoxyd oder Magnesiumoxyd, bisweilen auch Iridiumplättchen, die auf einer Zirkonoxydunterlage ruhten, Verwendung.

Für die Erhitzungsgeschwindigkeit galt im allgemeinen folgende Regel: Von Zimmertemperatur bis zur Temperatur dunkler Rotglut des Ofens betrug die Erhitzungsdauer eine halbe bis eine Dreiviertelstunde. Im Laufe einer weiteren halben Stunde wurde dann die Temperatur von dunkler Rotglut bis etwa 100^0 unterhalb des Schmelzpunktes gesteigert, während die Erhitzungsgeschwindigkeit von hier ab bis zum Schmelzpunkt 20^0/Min. nur selten überstieg. Bei einer Reihe von Mineralien wurden auch noch wesentlich geringere Er-

hitzungsgeschwindigkeiten in der Nähe des Schmelzpunktes angewandt, über deren Einflüsse auf die Schmelzpunktsbestimmungen bei der Besprechung der Versuche an den einzelnen Mineralien berichtet wird.

C. Schmelzpunktsbestimmungen an verschiedenen Mineralien.

I. Korund.

1. Eigene Versuche.

Die Untersuchungen über den Korundschmelzpunkt erfolgten mit dem Ziele, die Verwendbarkeit dieses Schmelzpunktes als Fixpunkt für die optische Pyrometrie zu überprüfen. Und zwar erstreckten sich die Bestimmungen sowohl auf Kristalle von synthetischem und natürlichem Korund als auch auf Aluminiumoxydpulver. Um den Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Schmelzpunktsbestimmung festzustellen, wurden Versuche in reduzierender und oxydierender Atmosphäre ausgeführt.

a) Schmelzversuche am synthetischen Korund.

Für die Schmelzversuche am synthetischen Korund waren von der I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Bitterfeld, durch Vermittlung von Herrn Dr. Jaeger Schmelzbirnen aus synthetischem Korund freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Diese wurden zerschlagen und aus den Kristallsplittern durch Anschleifen von Flächen und Kanten geeignete Untersuchungspräparate hergestellt, die der Erhitzung im Nernst-Tammann-Ofen unterworfen wurden.

Die Erhitzungsversuche erfolgten größtenteils in reduzierender Atmosphäre auf Holzkohlesockeln unter Durchleiten von Stickstoff. Der Schmelzpunkt erwies sich als unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit, die in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes für die einzelnen Versuche zwischen 5° und 20°/Min. schwankte. Die für den Schmelzpunkt des synthetischen Korundes erhaltenen Werte sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Als Mittelwert aus 34 Bestimmungen ergab sich der Schmelzpunkt des synthetischen Korundes zu $2007^0 \pm 3^0$ C. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die

Tabelle 4.

Der Schmelzpunkt des Korunds.
(Versuche unter reduzierenden Bedingungen.)

Versuchs-Nr.	Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F_m)	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f_m)
a) Synthetischer Korund.					
1	2001	1	2007	$\pm 3^0$	$\pm 14^0$
2	2001	1			
3	2011	2			
4	2032	1			
5	2021	2			
7	2011	3			
8	2021	1			
9	2027	2			
12	2032	1			
14	2032	2			
16	2037	2			
17	2011	1			
17 a	2011	2			
17 c	2032	2			
19	2032	1			
20	2016	2			
20 a	1990	2			
21	2001	3			
22	2001	1			
23	2011	1			
23 a	2006	2			
32	1990	2			
33	1990	1			
34	2001	1			
35	1990	3			
36	2001	2			
37	1990	3			
38	1995	3			
39	2001	2			
40 a	1990	1			
44	2001	3			
45	1995	3			
51	1995	2			
52	2011	2			

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuchs-Nr.	Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F_m)	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f_m)
		b) Natürlicher Korund:			
		α) Sapphir von Ceylon.			
19	2037	1			
20	2027	1	2022	$\pm 8^0$	$\pm 16^0$
21	2011	2			
		β) Sapphir von Anakie (Australien).			
1	2016	1			
2	2032	1			
3	2032	1			
5	2021	1			
6	2021	2			
7	2021	1	2021	$\pm 3^0$	$\pm 10^0$
9	2042	2			
10	2021	1			
11	2032	1			
12	2011	3			
13	2011	4			
		c) Preßklötze aus Aluminiumoxydpulver.			
3	2001	1			
4	2001	2			
6	2032	1			
7	1990	2			
8	2001	2			
9	1980	2			
10	1990	1	2001	$\pm 2^0$	$\pm 11^0$
11	2001	2			
13	2006	3			
15	2011	3			
16	2011	2			
17	2001	1			
18	2011	3			
19	2011	3			

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuchs-Nr.	Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F_m)	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f_m)
20	2001	2			
22	2011	2			
24	1985	2			
25	2001	2			
26	2001	2			
27	2001	1			
28	2001	1			
29	2001	2			
30	2001	3			
31	2001	2			
32	2011	3			
35	2001	1			
36	2011	3	2001	$\pm 2^0$	$\pm 11^0$
37	2011	2			
38	2011	3			
41	2011	2			
44	2006	1			
46	2001	2			
47	2001	2			
49	1985	3			
51	1990	4			
52	1980	1			
53	1975	2			
55	1990	3			
56	2001	1			
59	2006	3			

Korrektionskurve des Wanner-Pyrometers mit einer Genauigkeit von $\pm 3^0$ an die Fixpunkte angeschlossen ist, wird der Absolutwert für den Schmelzpunkt unter reduzierenden Bedingungen zu $2007^0 \pm 4^0$ C.

Um den Einfluß der reduzierenden Ofenatmosphäre, bezw. der Holzkohle-Unterlage, auf die Bestimmung des Schmelzpunktes festzustellen, wurden einige Schmelzversuche am synthetischen Korund unter oxydierenden Bedingungen ausgeführt. Bei diesen Versuchen wurde der synthetische

Korund in der Zirkonoxydröhre auf einem Iridiumplättchen von 0,1 mm Dicke, das auf einem Zirkonoxydsockel lag, der Erhitzung im Luftstrom unterworfen. Versuche, den Schmelzpunkt des synthetischen Korundes auf Zirkonoxydsockeln ohne eine Zwischenlage von Iridiumblech zu bestimmen, führten zu keinem Ergebnis, da der Korund mit dem Zirkonoxydsockel etwa 150° unterhalb seines Schmelzpunktes in Reaktion tritt. Desgleichen war es nicht möglich, Wolframsockel zur Bestimmung des Korundschmelzpunktes im Stickstoffstrom zu benutzen, da das Wolfram unterhalb 2000° mit dem Korund in chemische Reaktion tritt, eine Tatsache, auf die bereits H. v. Wartenberg und H. Moehl (29) aufmerksam gemacht haben. Aus einem Versuch in oxydierender Atmosphäre auf Iridium ergab sich der Schmelzpunkt des synthetischen Korundes zu 2001°. Das Schmelzprodukt sah wasserhell aus und zeigte ähnliche stufenförmige Erstarrungsformen wie sie von E. Tiede und E. Birnbräuer (8) beschrieben worden sind. Da dieser Wert für den Schmelzpunkt des synthetischen Korundes innerhalb der Fehlergrenze der bei den Schmelzversuchen unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Werte liegt, dürfte erwiesen sein, daß eine Beeinflussung der Schmelzpunktsbestimmung des synthetischen Korundes durch die reduzierende Atmosphäre des Ofens nicht oder nur in sehr geringem Maße stattfindet.

b) Schmelzversuche am natürlichen Korund.

Zu den Bestimmungen wurden kleine farblose Sapphire aus Ceylon von der Dichte 3,99 bis 4,01 sowie grüner und bläulicher Korund aus dem Anakie-Distrikt (Australien) benutzt, die auf Holzkohlesockeln im Stickstoffstrom unter reduzierenden Bedingungen erhitzt wurden. Die hierfür erhaltenen Schmelzpunktswerte sind in Tabelle 4 angegeben. Als Mittelwert aus drei Bestimmungen an Ceylon-Sapphiren ergab sich ein Schmelzpunkt von 2022° ± 8°C, während aus 11 Bestimmungen am Korund von Anakie ein Mittelwert von 2021° ± 3° C erhalten wurde. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Anschluß der Skala des Wanner-Pyrometers an die Metalleichpunkte mit einer Genauigkeit von ± 3° erfolgte, ergeben sich als Absolutwerte der Schmelzpunkt des Korunds von

Ceylon zu 2022° ± 9° C und der des Korunds von Anakie zu 2021° ± 4° C. Parallelversuche in oxydierender Atmosphäre wurden beim natürlichen Korund nicht durchgeführt.

c) Schmelzversuche an reinem Aluminiumoxyd.

Zu den Versuchen wurden die reinsten Kahlbaum'schen Präparate, „Aluminiumoxyd für wissenschaftliche Zwecke" und „Aluminiumhydroxyd alkalifrei" benutzt. Das pulverförmige Oxyd bezw. Hydroxyd wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und — (teilweise unter Zusatz einer wässerigen Aufschlämmung von Tragant) — zu kleinen Klötzchen gepreßt, die an der Luft getrocknet und der Erhitzung unterworfen wurden.

Die Schmelzversuche erfolgten größtenteils unter reduzierenden Bedingungen auf Holzkohle. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Es konnten keinerlei Unterschiede in den ermittelten Schmelzpunkten für die aus Aluminiumhydroyxd und die aus Aluminiumoxyd hergestellten Versuchspräparate festgestellt werden. Desgleichen erwies sich der Schmelzpunkt völlig unabhängig von dem Tragantzusatz, der bei Rotglut aus den Untersuchungspräparaten herausbrannte. Die Erhitzungsgeschwindigkeit schwankte in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes meist zwischen 5° und 20° C/Min. Bei einigen Versuchen betrug sie 40° und mehr. Die Schmelzpunktsbestimmungen erwiesen sich jedoch als unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Als Mittelwert aus 40 Bestimmungen berechnet sich die Schmelztemperatur des Aluminiumoxyds zu 2001° ± 2° C. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Eichung des Pyrometers mit einem Fehler von ± 3° behaftet war, ergibt sich der Absolutwert des Schmelzpunktes von Aluminiumoxyd zu 2001° ± 4° C.

Um den Einfluß der reduzierenden Atmosphäre auf die Schmelzpunktsbestimmung am Aluminiumoxydpulver festzustellen, wurden 2 Versuche in einwandfrei oxydierender Atmosphäre in der Zirkonoxydeinsatzröhre ausgeführt. Hierzu wurde ein Preßklötzchen aus Aluminiumoxyd auf einer Unterlage aus Iridiumblech auf einem Zirkonoxydklotz im Luftstrom geschmolzen. Gleichzeitig wurde der Schmelzpunkt von einem Stückchen Rhodiumdraht bestimmt, das auf dem

Aluminiumoxyd-Preßklotze aufgestellt war. Der Schmelzpunkt des Aluminiumoxydes wurde 35° oberhalb des Rhodium-Schmelzpunktes bei dem einen, 40° über dem Rhodium-Schmelzpunkt bei dem anderen Versuch gefunden. Unter Benutzung des als Eichpunkt verwendeten v. Wartenberg'schen Wertes für den Schmelzpunkt des Rhodiums von 1970° ergibt sich der Schmelzpunkt des Aluminiumoxydes unter oxydierenden Bedingungen aus den beiden Versuchen zu 2005° C und 2010°. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche stimmen also mit den unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Werten innerhalb der Fehlergrenze überein. Es kann daher als erwiesen gelten, daß auch die Bestimmung des Schmelzpunktes von Preßklötzen aus Aluminiumoxyd unabhängig von der reduzierenden Wirkung der Ofenatmosphäre des Nernst-Tammann-Ofens ausgeführt werden kann.

d) Veränderungen von Korund und Aluminiumoxydpulver vor und nach dem Schmelzen.

Aus den Untersuchungen am synthetischen Korund und an Aluminiumoxydpulver geht hervor, daß der Schmelzpunkt dieser Substanzen unabhängig von den Eigenschaften der Ofenatmosphäre bestimmt werden kann. Damit ist jedoch noch nicht erwiesen, daß diese Substanzen keinerlei Veränderungen durch die Ofenatmosphäre unterhalb ihres Schmelzpunktes erleiden. Diese könnten so geartet sein, daß die Schmelzpunktsbestimmungen nicht oder nur unter besonderen Umständen dadurch beeinträchtigt werden. Es wurden daher einige Untersuchungen ausgeführt, um etwaige Veränderungen festzustellen.

Bei längerem Erhitzen von synthetischem Korund unter reduzierenden Bedingungen auf Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunktes machte sich eine Gewichtsabnahme der Untersuchungspräparate deutlich bemerkbar. An einigen Kristallplatten von reinem synthetischem Korund konnten nach zweistündigem Erhitzen auf ca. 1940° C Gewichtsverluste bis zu 38 % festgestellt werden. Die Frage, ob diese Gewichtsverluste lediglich auf einer Verdampfung von Aluminiumoxyd beruhten, oder ob sie die Folge einer Einwirkung der reduzierenden Ofengase oder der Holzkohleunterlage waren,

konnte nicht entschieden werden. Jedoch darf als sicher angenommen werden, daß sich, sofern Reduktionsvorgänge mitbeteiligt waren, leichtflüchtige Reaktionsprodukte gebildet hatten, die das Untersuchungsmaterial nicht verunreinigten. Sonst ließe sich die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse in reduzierender und oxydierender Atmosphäre am synthetischen Korund nicht erklären. Die in reduzierender Atmosphäre längere Zeit erhitzten Platten von synthetischem Korund zeigten außer einer starken Aufrauhung ihrer Oberfläche keine weiteren sichtbaren Veränderungen. Gleichzeitig mit der Verminderung der Gewichte der Untersuchungsprodukte machte sich bei längerem Erhitzen von synthetischem Korund auf Temperaturen oberhalb 1940° eine starke Sublimatbildung am Ende der Kohleröhre bemerkbar. In den Sublimaten konnte sowohl Aluminiumoxyd als auch Aluminiumnitrid nachgewiesen werden.

Das Zusammenschmelzen der Kristalle von synthetischem und natürlichem Korund geschah infolge der geringen Erhitzungsgeschwindigkeit langsam genug, um in seinen einzelnen Phasen verfolgt zu werden. Meistens war zunächst die schwache Abrundung einer seitlichen Kante oder der Spitze des Untersuchungspräparates zu bemerken. Kurz darauf trat eine Tropfenbildung an einer der seitlichen Flächen oder auch oben auf dem Kristalle ein, oder es machte sich das Entweichen von Gasblasen bemerkbar. Das Schmelzen schritt dann meistens bis zum Zusammenfallen des gesamten Kristalles und zur Ausbildung einer Schmelzkugel sehr schnell fort. Das geschmolzene Aluminiumoxyd reagierte heftig mit dem Kohlenstoff der Holzkohleunterlage. Fast stets zeigte sich das Leidenfrost'sche Phänomen, was hier wohl nach O. Ruff und Mitarbeitern (41) als Folge der heftigen Entwicklung von Kohlenoxyd oder Aluminiummetall- bezw. -karbiddampf aus Aluminiumoxyd und Kohle zu deuten ist. Aus der Kugel wurden meistens Gasblasen in großer Zahl ausgestoßen. Die Heftigkeit der Reaktion ließ meist nach wenigen Minuten nach, obwohl die Temperatur noch oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumoxydes lag. Nach dem Abkühlen zeigte die Schmelzkugel, je nach der Dauer der Reaktion eine graue bis grauschwarze, reich facettierte Oberfläche. Die

quantitative Untersuchung einer Reihe von Schmelzkugeln auf Kohlenstoff ergab Kohlenstoffgehalte, die zwischen 0,3 und 0,7 % lagen.

Bei den Schmelzversuchen an Preßklötzen aus Aluminiumoxydpulver traten — wohl als Folge der feineren Verteilungsform — wenig unterhalb des Schmelzpunktes unter reduzierenden Bedingungen Veränderungen der Oberfläche der Untersuchungssubstanz auf, die den genauen Beginn des Schmelzens oftmals nicht scharf erkennen ließen. Hierbei handelte es sich offenbar um die Bildung einer Oberflächenschicht von Aluminiumnitrid, das einen höheren Schmelzpunkt hat als Aluminiumoxyd. [Aluminiumnitrid schmilzt nach C. Matignon (59) bei über 2200°.] War die gebildete Hülle aus Aluminiumnitrid sehr dick, was bisweilen bei sehr geringer Erhitzungsgeschwindigkeit eintrat, so wurde dadurch eine Beobachtung des sichtbaren Schmelzens des Aluminiumoxyds unmöglich gemacht; doch konnte gewöhnlich an dem Untersuchungspräparat nach dem Erkalten festgestellt werden, ob ein Schmelzen eingetreten war. Bei der Mehrzahl der Versuche am Aluminiumoxyd war diese Nitridhaut, sofern sich eine solche überhaupt gebildet hatte, so dünn, daß der Beginn des Schmelzens der Aluminiumoxydklötze deutlich an einer Krümmung der oberen oder einer seitlichen Kante festgestellt werden konnte. Meistens war auch die Bildung von Schmelztröpfchen auf der Oberfläche des Klotzes zu erkennen. Im weiteren Verlaufe des Schmelzprozesses konnte man häufig auf der gesamten Oberfläche eine lebhafte Blasenbildung beobachten, die auf eine Reaktion der geschmolzenen Teile des Oxydes mit der Ofenatmosphäre hindeutete. Ein regelrechtes Zusammenfallen der Untersuchungspräparate, wie es beim synthetischen und natürlichen Korund eingetreten war, fand bei den Preßklötzen aus Aluminiumoxydpulver nur in den seltensten Fällen statt. Meistens führte die Reaktion auf der Oberfläche des Aluminiumoxydklotzes ziemlich rasch zur Ausbildung einer Hülle von Aluminiumnitrid, die auf dem Holzkohlesockel stehen blieb. Das Innere des Aluminiumoxydklotzes verdampfte teils, teils blieb es als Schmelze in der Hülle zurück, wo es in Form von langen dünnen Kristallnadeln von sechsseitigem Querschnitt erstarrte.

Um einen Überblick über den möglichen Umfang der Aluminiumnitridbildung zu erhalten, wurde eine kleine Probe Aluminiumoxydpulver in einem ausgehöhlten Holzkohlesockel unter reduzierenden Bedingungen im Stickstoffstrom eine Viertelstunde lang auf einer Temperatur wenig unterhalb des Schmelzpunktes gehalten und danach bis eben zum Schmelzpunkt erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt — eine weiße, der Form der Aushöhlung des Sockels entsprechende Hülle von großer Härte, die im Innern von einer großen Zahl feiner Kristallnadeln erfüllt war — wurde qualitativ und quantitativ auf Stickstoff analysiert. Da für die quantitative Stickstoffbestimmung nur eine sehr kleine Substanzmenge zur Verfügung stand, wurde eine verkleinerte Destillierapparatur von der Form des für die Stickstoffbestimmung als Ammoniak nach Kjeldahl gebräuchlichen Apparates gebaut, deren Vorlage 5 ccm n/10 Salzsäure aufnehmen konnte. Entsprechend den Abmessungen der Vorlage eignete sich diese Apparatur zur Bestimmung von 7 mg Stickstoff im Maximum. Die zur Einwage kommende Substanzmenge durfte daher im Falle der Bestimmung des Stickstoffes in reinem Aluminiumnitrid 20,5 mg nicht überschreiten. Die Analyse der oben beschriebenen Hülle ergab 26% Stickstoff. An einem anderen geschmolzenen Präparat von Aluminiumoxydpulver wurde ein Stickstoffgehalt von 24% festgestellt, während reinem Aluminiumnitrid ein Gehalt von 34% Stickstoff entspricht. Nach dem Innern zu nahm der Stickstoffgehalt der Untersuchungspräparate ab.

2. Aus der Literatur bekannte Schmelzpunktsuntersuchungen am Korund.

Das Al_2O_3 ist in 4 Modifikationen bekannt, deren Stabilitätsbeziehungen noch nicht restlos aufgeklärt sind [siehe die neueste Literaturzusammenstellung über die verschiedenen Modifikationen des Aluminiumoxydes bei W. Biltz und A. Lemke (60)]. Schmelzpunktsbestimmungen wurden bisher nur an der α-Form, dem Korund, vorgenommen, da γ- und δ-Al_2O_3 unter gewöhnlichen Druckverhältnissen bei höheren Temperaturen in Korund übergehen, und da die auch bei höheren Tempera-

turen stabile β-Modifikation bisher noch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

a) Ältere Schmelzpunktsbestimmungen am Korund.

Die älteren Angaben über den Schmelzpunkt des Korundes, die sich teils auf natürlichen Korund, teils auf künstliches Aluminiumoxyd beziehen, sind, wie die gesamten älteren Schmelzpunktsangaben, recht unbestimmt und dort, wo sie bestimmter gefaßt sind, zumeist ungenau. So findet sich bei C. Hintze (61) die Bemerkung, daß Korund vor dem Lötrohr unverändert bleibt. Auch im Joly'schen Meldometer soll er nach R. Cusack (62) unschmelzbar sein, während es G. Spezia (63) gelungen ist, ihn vor der mit Sauerstoff betriebenen Lötrohrflamme zu einer rötlichen Perle mit kristalliner Oberfläche zu schmelzen. C. Doelter (64) weist auf die Unschmelzbarkeit des Korundes vor dem Lötrohr hin und gibt seinerseits den Schmelzpunkt der reinen Tonerde zu etwa 1900° an. Ferner hat A. Küch (65) den Korundschmelzpunkt zu 1800—1850° bestimmt, wogegen R. Vukits (66) den Schmelzpunkt des Sapphirs von Ceylon zu 1700—1800° angibt. Bei der in der Literatur vielfach zitierten Angabe von L. E. Saunders (67) handelt es sich nicht um Messungen zur Festlegung einer Konstanten für das Al_2O_3. Dasselbe trifft für den Wert von W. Hempel (68) zu, der von dem Autor selbst nur als Näherungswert betrachtet wird.

b) Neuere Schmelzpunktsbestimmungen am Korund.

Die großen Abweichungen zwischen den älteren Schmelzpunktsbestimmungen am Korund lassen sich z. T. durch den Mangel an Übereinstimmung der Untersuchungsbedingungen erklären. In der Hauptsache sind sie jedoch dem Fehlen einer einwandfreien Methode zur Bestimmung der extrem hohen Temperaturen zuzuschreiben. Dieser Mangel ist bei den neueren Schmelzpunktsbestimmungen, bei denen die Temperaturmessung auf optischem Wege erfolgte, beseitigt. Sofern den Schmelzpunktsangaben die Fixpunkte, an denen die Eichung des Pyrometers erfolgte, sowie der Wert für die Strahlungskonstante c des Wien'schen Gesetzes, der den Messungen zugrunde lag, beigefügt sind, lassen sich diese Literaturangaben miteinander vergleichen.

Unter den neueren Versuchen über den Korund-Schmelzpunkt stehen an erster Stelle die Bestimmungen von C. W. Kanolt (42), sowie die von O. Ruff und Mitarbeitern ((41) und (69)). Beide Autoren verwendeten Kohlerohrwiderstandsöfen. Der reduzierende Charakter der Ofenatmosphäre ließ sich weder durch Durchleiten von Stickstoff noch durch Arbeiten im Vakuum ausschließen. Die Korngröße des Untersuchungsmateriales war bei beiden Untersuchungen etwa die gleiche: Ruff benutzte zu Zylindern geformtes Aluminiumoxydpulver, Kanolt loses Pulver, das in Tiegeln erhitzt wurde. Die von beiden Autoren angewandten Methoden der Schmelzpunktsbestimmung waren jedoch verschieden.

Der Korund-Schmelzpunkt bei C. W. Kanolt.

C. W. Kanolt (42) wandte die dynamische Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes an. Er erhitzte Aluminiumoxydpulver in Tiegeln aus Wolfram oder Graphit. Diese Tiegel waren zum Schutze des Schmelzgutes vor der Ofenatmosphäre durch einen zweiten Tiegel mit breitem Rand oben verschlossen, dessen Rumpf in das Schmelzgut hineinragte. Die Temperaturbestimmung erfolgte durch Anvisieren des inneren Tiegelbodens von oben her mit einem Pyrometer nach Morse vom Holborn-Kurlbaum-Typus, dessen Lampe sorgfältig gealtert und mit den Schmelzpunkten von Kupfer, Silber, Diopsid und Antimon, sowie des Kupfer-Silber-Eutektikums kalibriert worden war. Zur Kontrolle des gesamten pyrometrischen Apparates waren einige Schmelzpunktsbestimmungen am Platin ausgeführt worden, aber nicht in der zu den Versuchen benutzten Schmelzapparatur, sondern in Röhren aus einem Gemisch von Magnesia und Tonerde im Iridium-Ofen. Der für den Platinschmelzpunkt ermittelte Wert von 1755^0 ($c = 14\,500$) stimmte mit dem Wert des Bureau of Standards, Washington, überein. Bei den Versuchen in Wolframtiegeln mußte im Vakuum gearbeitet werden, während sich die Graphittiegel sowohl im Vakuum, als auch unter Atmosphärendruck verwenden ließen. Die zu den Bestimmungen unter Atmosphärendruck benutzten Einsatztiegel waren derart gebaut, daß sie das Durchleiten eines Gemisches von Stickstoff und Kohlenoxyd gestatteten, wodurch eine für

die Temperaturbestimmung schädliche Dampfbildung im Einsatztiegel vermieden wurde. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges betrug in der Nähe des Schmelzpunktes etwa 100°/Min. Der Schmelzpunkt wurde als Mittel aus 8 Versuchen zu 2050° ± 5° C bestimmt. Dieser — unter Benutzung der Konstante c = 14 500 erhaltene — Wert erhöht sich bei Umrechnung auf c = 14 300 auf 2079° ± 5° C.

Auf den Erhitzungskurven Kanolt's treten zwei Haltepunkte auf, von denen der bei tieferer Temperatur gelegene und nur schwach ausgeprägte den Schmelzbeginn an der Wand des äußeren Tiegels, der bei höherer Temperatur liegende und kräftig hervortretende das Schmelzen des Aluminiumoxyds an der Wand des inneren Tiegels kennzeichnen soll. Dieser Deutung stehen, so einleuchtend sie auf den ersten Blick erscheint, doch manche Bedenken entgegen. Insbesondere fehlt eine Erklärung für den Verlauf der Erhitzungskurve zwischen den beiden Haltepunkten, die hier einen steileren Anstieg zeigt als vor Erreichung des unteren Haltepunktes. Da in der Zeit zwischen den beiden Haltepunkten sich nach Kanolt das Schmelzen des Tiegelinhaltes vollzieht, so müßte ein flacherer Anstieg dieses Kurvenstückes erwartet werden. Bedenken hinsichtlich der Zuverlässigkeit des Kanolt'schen Wertes erweckt dann weiter — zumal bei Verwendung eines Pyrometers vom Holborn-Kurlbaum-Typus — die außerordentlich große Erhitzungsgeschwindigkeit, die 100°/Min. und z. T. noch höhere Werte erreicht. Auch die Frage, ob nicht die nach dem Beginn des Schmelzens einsetzenden Reaktionen zwischen dem Aluminiumoxyd und dem Graphit bezw. dem Wolfram einen bedeutsamen Einfluß auf die Bestimmung des Schmelzpunktes gehabt haben, bedarf der Klärung. Solange diese vielfachen Bedenken nicht behoben sind, möchten wir den Kanolt'schen Wert von 2079° C (c = 14 300), der an Höhe die Angaben aller andern Autoren erheblich übertrifft, nicht als zuverlässig annehmen.

In einer früheren Arbeit (70) hat Kanolt den Schmelzpunkt des Korunds nach der optischen (direkten) Methode zu 2010° C (c = 14 500) bestimmt, der einem Werte von 2037° C für die Konstante c = 14 300 entspricht und sich den Angaben anderer Autoren einreiht.

Der Korundschmelzpunkt bei O. Ruff.

O. Ruff und Mitarbeiter (41) führten Bestimmungen des Korund-Schmelzpunktes nach der optischen Methode aus. Hierbei wurden Zylinder aus gepreßtem reinem Aluminiumoxydpulver benutzt, die auf einer Preßkohle- oder Graphit-Unterlage in der vertikal stehenden Heizröhre eines Kohlewiderstandsofens erhitzt wurden. Um zu verhindern, daß das Schmelzen der Aluminiumoxydzylinder von unten her eintrat, wobei leicht eine Verunreinigung des Aluminiumoxydes stattfinden konnte, wurden die Zylinder derart in die Heizröhre eingesetzt, daß nur ihre obere Hälfte in die heißeste Zone des Heizraumes hineinragte. Die Temperaturbestimmungen wurden mit einem beim Platinschmelzpunkte (1755°) geeichten Wanner-Pyrometer vorgenommen, für dessen Skala die Konstante c = 14 600 galt. Das Zusammenschmelzen erfolgte bei dieser Anordnung der Untersuchungspräparate stets von oben her, bei 2010° ± 10° C, entsprechend 2044° ± 10° C für c = 14 300. Die Versuche wurden sowohl in Stickstoff von Atmosphärendruck als auch im Vakuum vorgenommen, wobei sich keine die Versuchsfehlergrenze übersteigenden Abweichungen ergaben. In einer späteren Arbeit haben O. Ruff und G. Lauschke (69) eine erneute Bestimmung des Schmelzpunktes des Aluminiumoxyds veröffentlicht, zu der die gleiche Versuchsanordnung benutzt wurde. Unter Zugrundelegung der Schmelzpunkte für Gold 1062,4° C und Fluorcalcium 1398° C, sowie der Konstanten c = 14 370 ergab sich der Aluminiumoxyd-Schmelzpunkt aus zwei Bestimmungen zu 2005° und 2008° C, entsprechend 2013° und 2016° C für c = 14 300. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug bei der Bestimmung des ersten Wertes 84°/Min., bei der Bestimmung des zweiten 67°/Min. In einer späteren Abhandlung (39) gibt O. Ruff dann wieder einem höheren Schmelzpunkt bei 2050° den Vorzug, indem er die vorher erhaltenen niedrigeren Werte von rd. 2010° auf die Bildung von Karbid zurückführt. Da nach unsern Versuchsergebnissen diese Erklärung sehr unwahrscheinlich ist und unsere Bestimmungen ebenfalls einen Schmelzpunkt um 2010° C liefern, so möchten wir auch diesen Werten Ruff's den Vorrang unter allen seinen Angaben einräumen.

Der Korund-Schmelzpunkt bei H. v. Wartenberg.

H. v. Wartenberg und Mitarbeiter (4) bestimmten den Korund-Schmelzpunkt in dem auf S. 323 der vorliegenden Arbeit erwähnten Zirkonoxydröhrenofen mit Petroleum-Sauerstoff-Gebläseheizung. Die Bestimmung geschah an Aluminiumoxydpulver, das mit einem Bindemittel zu einem mit einem kleinen Häkchen versehenen Stabe verformt und an einem Stab aus Zirkonoxyd angeklebt von oben her in die Ofenröhre eingehängt wurde. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit dem Mikropyrometer von H. v. Wartenberg (71). Als Schmelztemperatur wurde anscheinend die Temperatur des Schmelzstäbchens im Augenblick seiner Umbiegung angesehen, wobei sich für den Korund-Schmelzpunkt der Wert von 2055° C ergab. Als Eichpunkte für das Pyrometer wurde der Schmelzpunkt von Molybdän 2600° ± 30° C und der blanke Schmelzpunkt des Platins von 1560° C (nach Henning) benutzt. Außerdem wurde das Pyrometer durch Anvisieren eines geeichten Nernst-Stiftes, sowie durch Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Wanner-Pyrometer nachgeeicht. Eine Umrechnung des v. Wartenberg'schen Wertes für den Schmelzpunkt des Aluminiumoxydes auf die zurzeit gültige Strahlungskonstante (c = 14 300) ist nicht möglich, da der den Messungen zugrunde liegende c-Wert nicht angegeben ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist er jedoch mit dem für die vorliegenden Untersuchungen gültigen Werte c = 14 300 identisch, da seit dem Jahre 1924 kein neuer Wert der Strahlungskonstanten des Wien'schen Gesetzes von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bekannt gegeben wurde.

Die Schmelzpunktsbestimmungen am Korund von O. Ruff und Mitarbeitern und von H. v. Wartenberg und Mitarbeitern weisen insofern eine Ähnlichkeit in der angewandten Methode auf, als bei ihnen nach der optischen (direkten) Methode die Temperaturen des sichtbaren Schmelzens bestimmt wurden. Durch diese Methode wurden die Fehler vermieden, die der Kanolt'schen Methode, der Aufnahme von Erhitzungskurven, anhafteten. Gegenüber der v. Wartenberg'schen Bestimmung erhebt sich das Bedenken, ob an dem hakenförmigen Versuchspräparate der Beginn des Schmelzens scharf zu erkennen und ob die Erhitzungsgeschwindigkeit in dem

Petroleum-Sauerstoff-Gebläseofen — über die keine Angabe gemacht wird — hinreichend gering war, um eine zu hohe Bestimmung des Schmelzpunktes auszuschließen.

3. Vergleich der eigenen Werte für den Korundschmelzpunkt mit denen der Literatur.

Die in der vorliegenden Arbeit am synthetischen und natürlichen Korund, sowie an Preßklötzen von Aluminiumoxydpulver ermittelten Schmelzpunktswerte sind in Tabelle 4 a zusammengestellt. Gleichzeitig sind in dieser Tabelle die wichtigsten neueren Schmelzpunktswerte der Literatur, auf die Konstante $c = 14\,300$ umgerechnet, angegeben.

Ganz allgemein — nicht nur für den Korund, sondern auch für alle andern untersuchten Mineralien — sei hier darauf hingewiesen, daß bei den von uns ausgeführten Bestimmungen sehr viel geringere Erhitzungsgeschwindigkeiten zur Anwendung kamen als bei allen früheren Autoren. Ferner ist zu beachten, daß unsere Temperaturangaben durchweg auf den angenommenen Schmelzpunkten der Eichmetalle beruhen, welche die Grundlage der Korrektionskurve auf S. 355 bilden. Während bei allen früheren Autoren — mit alleiniger Ausnahme v. Wartenberg's, der den allerdings recht unsicheren Schmelzpunkt des Molybdäns mit $2600^0 \pm 30^0$ heranzog — die Eichung der Apparatur nur mit Fixpunkten bis zum Platin-Schmelzpunkt hinauf, und demgemäß die Messung höherer Temperatur durch Extrapolation erfolgte, wurden bei unsern Bestimmungen auch die Schmelzpunkte von Rhodium und Iridium als Eichpunkte benutzt, und demgemäß alle Temperaturen durch Interpolation ermittelt. Dieses abweichende Verfahren kann nicht unerhebliche Unterschiede zwischen unsern und den Angaben der anderen Autoren bedingen. Jedenfalls sind unsere Angaben stets leicht dem Fortschritte unserer Kenntnisse über die Schmelzpunkte des Rhodiums und Iridiums anzupassen, sobald sich für diese andere Werte ergeben sollten, als wir sie — aus besonderen Gründen — als Eichpunkte zugrunde gelegt haben.

Aus den Untersuchungen über den Schmelzpunkt des Korundes ergibt sich, daß dieser Punkt soweit unabhängig von den reduzierenden und oxydierenden Eigenschaften der

Tabelle 4 a.

Vergleichende Zusammenstellung von Schmelzpunktsbestimmungen am Korund.

Schmelzpunkt Grad C	Beobachter	Art des Korunds	Herkunft	Bestimmungsmethode	Ofenatmosphäre
2007 ± 4	Eigene Versuche	synthet.	Bitterfeld	optische (direkte) Methode	reduzierend
2001		„	„		oxydierend
2022 ± 9		natürlich	Ceylon		reduzierend
2021 ± 4		„	Anakie		„
2001 ± 4		Al_2O_3-Pulver	Kahlbaum		„
2005		„	„		oxydierend
2010		„	„		„
2079 ± 5	Kanolt (42)	„	Eimer und Amend	dynamische (thermische) Methode	reduzierend
2037	„ (70)	„	—	optische (direkte) Methode	„
2044 ± 10	Ruff (41)	„	—		„
2013	„ (69)	„	—		„
2016	„ (69)	„	—		„
2055	v. Wartenberg (4)	„	Lauta-Werke		oxydierend

Ofenatmosphäre bestimmt werden kann, daß er sich als Fixpunkt zur Eichung von Pyrometern gut verwenden läßt, worauf schon O. Ruff hingewiesen hat.

Als wahrscheinlichsten Wert für den Korundschmelzpunkt, der sich zu Eichzwecken verwenden läßt, dürfte man nach den Angaben der Tabelle 4 a die Temperatur von $2010^0 \pm 10^0$ C annehmen können. Hierbei wurde der Kanolt'sche Wert (42) außer acht gelassen, weil seine Bestimmung nicht einwandfrei erfolgte. Ferner wurde dem v. Wartenberg'schen Wert (4) eine geringere Bewertung erteilt, als den Ruff'schen Werten [(41) und (69)] und dem Kanolt'schen Wert (70), weil auch bei ihm der Verdacht bestand, daß er zu hoch bestimmt wurde. Schließlich erfuhren die eigenen Versuche am natürlichen Korund gegenüber den übrigen eigenen Bestimmungen eine

geringere Bewertung, weil sie zeitlich als erste ausgeführt waren und demgemäß größere zufällige subjektive Fehler enthalten können, die ja in die nach Tabelle 4 erhaltenen Mittelwerte nicht eingehen.

II. Magnesiaspinell.

Die Untersuchungen über den Schmelzpunkt des Magnesiaspinells erfolgten mit dem Ziele, festzustellen, ob der Schmelzpunkt dieses Minerales sich ebenso unabhängig von der reduzierenden Wirkung der Ofenatmosphäre erweist wie der Schmelzpunkt des Korunds und infolgedessen als Fixpunkt zur Eichung von optischen Pyrometern für Temperaturen oberhalb 2000° Verwendung finden kann. Als Untersuchungspräparate wurden sowohl hellrote bis weinrote Oktaeder von Ceylonspinell als auch Splitterstücke von Schmelzbirnen synthetischen Spinells benutzt, die durch Anschleifen mit ebenen Flächen und Kanten versehen worden waren. Die Schmelzbirnen aus synthetischem Spinell waren dem hiesigen Institut zum Teil von der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Bitterfeld, zur Verfügung gestellt worden, zum andern Teil handelte es sich um Schmelzbirnen, die F. Rinne zu seinen Untersuchungen (72 a), (72 b) benutzt hatte, für deren Überlassung Herrn Geheimrat Rinne an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Es wurden Versuche in reduzierender und oxydierender Ofenatmosphäre ausgeführt. Die unter reduzierenden Bedingungen ermittelten Werte für den Schmelzpunkt des Spinelles sind in Tabelle 5 zusammengestellt. In dieser Tabelle sind die verschiedenen Schmelzbirnen aus synthetischem Spinell, deren Splitterstücke untersucht wurden, durch die Buchstaben A—G gekennzeichnet. Bei der Mehrzahl der benutzten Spinelle handelte es sich nicht um genau nach der Formel $MgO.Al_2O_3$ zusammengesetzte Schmelzbirnen, sondern um Mischkristalle, aus reinem Spinell und wechselnden Mengen von Aluminiumoxyd — im Einklange mit der Angabe von R. Brauns (73) über die Bitterfelder Spinelle. Die an derartigen Spinellen bestimmten Temperaturen der Kantenabrundung sind daher keine Schmelzpunkte im strengen Sinne der Definition, sondern stellen die unterste Grenze der Schmelzintervalle von Mischkristallen dar.

Tabelle 5.

Der Schmelzpunkt des Magnesiaspinelles.
(Versuche unter reduzierenden Bedingungen.)

Versuchs-Nr.	Art des Spinells	Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F_m)	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f_m)
a) Synthetischer Spinell.						
1	A	1969	1	1980	$\pm 4^0$	$\pm 10^0$
2		1959	1			
5		1969	2			
6		1980	2			
7		1990	3			
11		1990	1			
12		1990	1			
8	B	1980	1	1982	$\pm 4^0$	$\pm 10^0$
9		1975	1			
13		1985	2			
15		1969	1			
18		1990	2			
27	C	1990	1	1992	$\pm 3^0$	$\pm 6^0$
28		1985	2			
29		1995	2			
31		2001	1			
30	D	1975	1	1979	$\pm 2^0$	$\pm 3^0$
32		1980	3			
19	E	2016	2	—	—	—
20	F	1959	3	1953	$\pm 3^0$	$\pm 6^0$
21		1948	3			
22		1953	2			
23	G	2011	1	1984	$\pm 7^0$	$\pm 13^0$
24		1990	1			
25		1980	2			
26		1975	3			
b) Spinell von Ceylon.						
2	rot	1948	1	1971	$\pm 9^0$	$\pm 20^0$
3		1990	1			
4		1980	2			
5		1959	1			

Tabelle 6.

Zusammensetzung der zu den Untersuchungen benutzten synthetischen Spinelle.

Bezeichnung des Spinelles	Farbe	Zusammensetzung
A	rot	nicht näher bekannt
B	farblos	1 MgO . 3,8 Al_2O_3
C	„	1 MgO . 1,1 Al_2O_3 *
D	„	nicht näher bekannt *
E	„	1 MgO . 1 Al_2O_3 **
F	„	1 MgO . 4 Al_2O_3 **
G	„	1 MgO . 1,62 Al_2O_3 **

* Eine Analyse des Spinelles D wurde nicht ausgeführt. Nach Angabe der I.G. Farbenindustrie, Werk Bitterfeld, handelte es sich bei Spinell C und D um Spinelle der Zusammensetzung 1 MgO . 1 Al_2O_3. Die Analyse am Spinell C ergab jedoch den in der Tabelle mitgeteilten Wert von 1 MgO . 1,1 Al_2O_3.

** Die hier mitgeteilten Zusammensetzungen waren von F. Rinne an dem uns überlassenen Material bestimmt worden.

Die in Tabelle 5 angegebenen errechneten Mittelwerte für die Schmelzpunkte der synthetischen Spinelle A—G, deren Zusammensetzung aus Tabelle 6 zu ersehen ist, zeigen nur verhältnismäßig geringfügige Unterschiede. Eine Abnahme der Schmelztemperaturen mit steigendem Al_2O_3-Gehalt der Mischkristalle ist daher auf Grund der vorliegenden Versuche nicht mit Sicherheit festzustellen, wenn auch die Mittelwerte für Spinelle mit hohem Al_2O_3-Gehalt z. T. niedriger zu liegen scheinen als für Spinelle mit nur geringem Al_2O_3-Überschuß. Andererseits fällt jedoch der Schmelzpunkt des natürlichen Spinelles praktisch mit den für Al_2O_3-haltige Spinelle bestimmten Werten zusammen, während er eigentlich oberhalb dieser Werte liegen sollte. Dies deutet darauf hin, daß die gefundene geringfügige Verschiedenheit der Werte für den Spinellschmelzpunkt nicht auf die verschiedene Zusammensetzung der bei den Untersuchungen benutzten Präparate zurückzuführen ist, sondern in erster Linie durch zufällige Versuchsfehler bedingt wird. Eine Ausnahme bilden

wohl die Versuche am Spinell F, die einen Mittelwert ergeben, der unterhalb der übrigen Mittelwerte liegt.

Die aus der Literatur bekannten Schmelzpunktsangaben für den Magnesiaspinell weichen noch stärker von einander ab, als dies beim Korund der Fall ist. Dies liegt daran, daß die von verschiedenen Fundorten stammenden Varietäten des Spinells in ihrer chemischen Zusammensetzung stärkere Verschiedenheiten zeigen als die Korunde verschiedener Vorkommen. So gibt C. Doelter (74), (75) für die Temperatur des ersten Erweichens eines Ceylanits mit ca. 10% FeO-Gehalt 1240—1260° an, während er für den eigentlichen Schmelzgunkt (gleichzusetzen mit der Temperatur völliger Verflüssigung) 1275—1300° C fand. V. Schumoff-Deleano (76) bestimmte den Schmelzpunkt des Pleonast von Amity zu 1360° C. Im Gegensatz zu diesen beiden Autoren konnte A. Brun (1) am rosa Spinell von Ceylon keinerlei Veränderungen unterhalb von 1850° C feststellen. Erst oberhalb dieser Temperatur trat eine Abrundung des Kristalles ein, der sich gegen 1950° C in eine blasenreiche Schlacke verwandelte. Die einzige in der Literatur zu findende exakte Bestimmung des Schmelzpunktes von künstlichem Spinell wurde von G. A. Rankin und H. E. Merwin (77) ausgeführt und im Iridiumofen zu 2035° ± 20° C ermittelt. Dieser Wert ist als die zurzeit zuverlässigste Bestimmung des Spinell-Schmelzpunktes bekannt. Leider konnte nirgends eine Angabe gefunden werden, welche experimentellen Anordnungen hierfür benutzt und welche Konstanten der Berechnung zugrunde gelegt wurden.

Ein Vergleich der in der vorliegenden Arbeit unter reduzierenden Bedingungen ermittelten Schmelzpunktswerte für natürlichen und synthetischen Spinell mit der Rankin'schen Angabe ergibt, daß unsere Werte um ca. 150° hinter dem Rankin'schen zurückbleiben. Da die Möglichkeit bestand, daß dieser Widerspruch auf den Einfluß der reduzierenden Ofen-Atmosphäre zurückzuführen war, wurden einige Schmelzversuche an natürlichem und synthetischem Spinell in oxydierender Atmosphäre ausgeführt. Hierbei wurden kleine Kristalle von natürlichem Spinell und Kristallsplitter von synthetischem Spinell auf kleinen Stücken Iridiumblech von 0,1 mm Stärke auf Zirkonoxydsockeln unter Durch-

leiten von Luft in der Zirkonoxydeinsatzröhre erhitzt. Bei diesen Versuchen trat unterhalb 2050° C keinerlei Veränderung des Spinelles auf. Die bis auf 2050° C erhitzten Kristalle wiesen nach dem Abkühlen dieselben äußeren Formen, die gleiche Farbe und den gleichen Glanz der Oberfläche auf wie die unerhitzten Kristalle. Oberhalb von 2050° machte sich eine von der Erhitzungsdauer abhängige Veränderung der Spinelle bemerkbar. Wurde die Temperatur beispielsweise im Zeitraum von 20 Minuten von 2050° bis 2115° C gesteigert und bei 2115° etwa 2 Minuten lang konstant gehalten, so waren nach dieser Zeit die ersten Anzeichen sichtbaren Schmelzens deutlich wahrzunehmen. Dasselbe war der Fall, wenn die gleichen Kristalle von natürlichem Spinell oder Splitter des synthetischen Spinelles eine halbe Stunde lang auf 2070—2080° C erhitzt wurden. Daraus ergibt sich, daß der Schmelzpunkt des Spinelles mit Hilfe der optischen (direkten) Methode nur schwierig und ungenau zu bestimmen ist, und daß von der Anwendung der statischen Methode bessere Ergebnisse zu erwarten sind.

Durch die in oxydierender Atmosphäre am Spinell ausdeführten Schmelzpunktsbestimmungen wurde erwiesen, daß die Lage des Spinell-Schmelzpunktes nicht unabhängig von gem Charakter der Ofenatmosphäre ist; denn die unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Werte liegen bestimmt weit unterhalb des wahren Spinell-Schmelzpunktes. Der von Rankin und Merwin (77) für den Schmelzpunkt des reinen Spinelles bestimmte Wert dürfte nach den vorliegenden Versuchen aller Wahrscheinlichkeit nach ca. 60° zu hoch angenommen worden sein, da in oxydierender Atmosphäre bei unseren Versuchen bereits bei 2070° C ein Schmelzen festgestellt werden konnte.

Die beim Erhitzen des Spinelles unter reduzierenden Bedingungen eintretenden Veränderungen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden. Es wurde lediglich festgestellt, daß die Reduktion zu einer Verminderung des Magnesiumoxyd-Gehaltes des Schmelzproduktes geführt hatte. Eine am Spinell C vor dem Schmelzen ausgeführte Analyse ergab 26,9 % MgO und 73,9 % Al_2O_3, während der geschmolzene Spinell (Versuchsnummer 28) nur noch 5,3 %

MgO und dafür 94,7 % Al_2O_3 enthielt. Eine Verminderung des MgO-Gehaltes nach dem Schmelzen in reduzierender Atmosphäre konnte auch beim natürlichen Spinell festgestellt werden. So enthielt das Schmelzprodukt eines roten Ceylon-Spinelles nur 4,4 % MgO und 96,3 % Al_2O_3, während der MgO-Gehalt eines edlen Spinelles von Ceylon nach K. Pfeil (78) ca. 26 % beträgt.

Diese Analysen-Ergebnisse zusammen mit der beobachteten Schmelzpunktserniedrigung in reduzierender Atmosphäre legen die Vermutung nahe, daß die Wirkung der reduzierenden Ofenatmosphäre vor dem Schmelzen darin besteht, daß MgO aus dem Spinell entfernt wird. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß MgO, wenn es für sich allein in reduzierender Atmosphäre auf Kohle erhitzt wird, bei ca. 2000° eine lebhafte Nebelbildung im Kohlerohr ergibt, die man lange Zeit als Folge des hohen Dampfdruckes bei dieser Temperatur ansah. Da jedoch beim Erhitzen des MgO unter oxydierenden Bedingungen eine derartige Nebelbildung nicht eintritt, kann sie nicht lediglich in einer Verdampfung des MgO bestehen. Es muß vielmehr ein Reduktionsprozeß angenommen werden, der zur Bildung eines bei ca. 2000° dampfförmigen Reaktionsproduktes führt. Ein ähnlicher Reduktionsprozeß dürfte die Verminderung des MgO-Gehaltes des Spinelles unterhalb seines Schmelzpunktes verursacht haben, da in oxydierender Atmosphäre eine Veränderung des Spinelles bis zu seinem Schmelzpunkte nicht festgestellt werden konnte.

Diese Einwirkung der reduzierenden Atmosphäre auf die Lage des Schmelzpunktes des Spinelles, sowie das in oxydierender Atmosphäre beobachtete träge Zusammenfließen des Spinelles beim Schmelzen stehen einer Verwendung des Spinell-Schmelzpunktes als Fixpunkt zur Eichung von Pyrometern als Hindernis entgegen.

III. Chrysoberyll.

Zu den Schmelzversuchen wurden kleine gelblich-weiße Kristalle von Chrysoberyll von Minas Novas (Minas Geraes) mit undeutlicher kristallographischer Umgrenzung benutzt. Die Versuche wurden nur in reduzierender Atmosphäre auf Holzkohlesockeln ausgeführt. Es zeigten sich hierbei keine

Anzeichen einer vor dem Schmelzen eintretenden Veränderung der Kristalle. Das Zusammenfließen erfolgte sehr plötzlich und war ebenso scharf zu erkennen wie beim Korund. Das Schmelzprodukt erstarrte meist zu kleinen, grauschwarzen

Tabelle 6a.

Der Schmelzpunkt des Chrysoberylls.
(Versuche unter reduzierenden Bedingungen.)

Versuchs-Nr.	Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F_m)	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f_m)
1	1833	1			
2	1823	1			
3	1807	1	1817	$\pm 5^0$	$\pm 11^0$
4	1812	1			
5	1812	1			

bis weißlich-grauen Kugeln mit facettenreicher Oberfläche, die den beim Korund erhaltenen Schmelzkugeln sehr ähnlich waren. Die für den Schmelzpunkt des Chrysoberylls erhaltenen Werte sind aus Tabelle 6 zu ersehen. Hiernach ergibt sich der Schmelzpunkt des Chrysoberylls als Mittelwert aus 5 Bestimmungen zu $1817^0 \pm 5^0$C. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Korrektionskurve des Wanner-Pyrometers mit einem mittleren Fehler von $\pm 3^0$ an die Schmelzpunkte der Eichmetalle angeschlossen ist, ergibt sich der Absolutwert des Schmelzpunktes des Chrysoberylles zu $1817^0 \pm 6^0$ C.

Eine Schmelzpunktsangabe für den Chrysoberyll ist bisher in der Literatur noch nicht vorhanden. Es findet sich lediglich bei G. Spezia (63) die Bemerkung, daß Chrysoberyll vor dem mit Sauerstoff betriebenen Lötrohr zu einer dunkelgrünen Perle schmilzt, die zu Nädelchen und Blättchen erstarrt. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene grau-schwarze bis weißlich-grau-schwarze Färbung des Schmelzproduktes dürfte auf eine geringe Einwirkung der Holzkohleunterlage auf den geschmolzenen Chrysoberyll zurückzuführen sein.

IV. Phenakit.

Die Schmelzversuche wurden an klaren Kristallen des Phenakits von San Miguel di Piracicaba (Minas Geraes) ausgeführt. Bei den orientierenden Versuchen auf Holzkohle in reduzierender Atmosphäre konnte ein Schmelzen des Phenakits bei ca. 1900° C festgestellt werden. Hierbei trat eine Abrundung der Kristalle sowie eine heftige Blasenbildung auf deren Oberfläche ein. Es konnte sehr genau beobachtet werden, daß es sich nicht um eine Schmelztropfenbildung handelte, sondern um die Bildung von Blasen, die, sobald sie eine bestimmte Größe erreicht hatten, platzten und ihren Gasinhalt in die Ofenatmosphäre entleerten. Diese Erscheinung ließ vermuten, daß

Tabelle 7.

Phenakit

(Veränderungen in oxydierender Atmosphäre.)

Versuchs-Nr.	Erhitzungstemperatur Grad C	Erhitzungsdauer in Minuten	Atmosphäre	Unterlage	Beobachtete Veränderungen des Phenakits	
					während der Erhitzung	nach dem Erkalten
10	1810 bis 1875	5	Luftstrom	ZrO_2	Neigung u. Abrundung der Spitze, Umsinken des Kristalles	weiße, feinkristalline Masse
14	1665 bis 1685	33	„	„	Blasenbildung an der Oberfläche	Opakwerden des Kristalles
16	1610	45	„	„	—	schwache Trübung d. Krist.
17	1710 bis 1730	60	„	Iridium	—	emailleartige Trübung

der Phenakit entweder an seinem Schmelzpunkt instabil ist, oder durch die Einwirkung der reduzierenden Atmosphäre vor oder nach dem Schmelzen eine Veränderung erleidet. Die

quantitative Analyse eines auf Holzkohle auf knapp 1900° erhitzten Phenakits ergab 13% SiO_2 an Stelle des der Phenakitformel entsprechenden SiO_2-Gehaltes von 54,6%. Es war demzufolge durch die Erhitzung des Phenakits eine Verminderung seines Gehaltes an Kieselsäure eingetreten. Dieser Verlust an Kieselsäure konnte, da die Versuche unter reduzierenden Bedingungen ausgeführt worden waren, allenfalls durch eine Reaktion des geschmolzenen Phenakites mit der Kohleunterlage oder der Ofenatmosphäre bedingt sein, obwohl die Art der beobachteten Blasenbildung dies nicht sehr wahrscheinlich machte.

Um die reduzierende Wirkung der Ofenatmosphäre mit Sicherheit auszuschließen, wurde eine Reihe von Erhitzungsversuchen am Phenakit unter einwandfrei oxydierenden Bedingungen in einer Zirkonoxydröhre unter Durchleiten von Luft ausgeführt. Diese Versuche ergaben ebenfalls eine Veränderung des Phenakits, die sich sowohl bei der Beobachtung der Präparate während der Erhitzung im Ofen als auch an den abgekühlten Erhitzungsprodukten erkennen ließ. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefaßt. Es ergibt sich, daß die Veränderungen am Phenakit nicht erst bei ca. 1900° C, der Temperatur, die bei den orientierenden Versuchen als Schmelzpunkt des Phenakits betrachtet worden war, eintrat, sondern sich bereits wenig oberhalb 1600° bemerkbar machte. So konnte nach dreiviertelstündigem Erhitzen des Phenakits auf 1610° C (Versuchsnummer 16) nur eine schwache Trübung des Erhitzungsproduktes festgestellt werden, während nach halbstündigem Erhitzen auf 1665-1685° C (Versuchsnummer 14) eine feine Blasenbildung auf der Oberfläche des Kristalles und ein deutliches Opakwerden desselben zu bemerken war. Gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, daß die Trübung des Kristalles nicht nur an der Oberfläche vorhanden war, sondern sich durch den ganzen Kristall hindurchzog.

Die Tatsache, daß der Phenakit beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 1600° anfängt, opak zu werden, wurde auch durch Versuche im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde der Phenakit auf Scherben einer Zirkonoxydröhre erhitzt, die von der Gebläseflamme umspült

wurden. Zur ungefähren Temperaturbestimmung wurde neben und auf den Phenakitkristall je ein kleines Stückchen Palladium- bezw. Platindraht gebracht von der Form und der Qualität der bei den Eichversuchen benutzten Drähte. Die Temperatur der Gebläseflamme wurde durch geeignete Regulierung der Leuchtgas- und Sauerstoffzuführung derart geregelt, daß der Palladiumdraht während der Erhitzung zum Schmelzen kam, während der Platindraht noch nicht schmolz.

Daß der Phenakit beim Erhitzen im Kohlegriesofen auf 1730° C eine Zersetzung erleidet, ist von F. Machatschki (79) mitgeteilt worden. Dieser beobachtete, daß sich Kristallbruchstücke des Phenakits von Kragerö nach einstündigem Erhitzen oberflächlich und an den Rissen mit einer weißen, undurchsichtigen, ziemlich lockeren Masse überzogen hatten. Da die Versuche in reduzierender Atmosphäre ausgeführt worden waren, glaubte Machatschki zur Erklärung der am Phenakit beobachteten Veränderungen eine oberflächliche Zerstörung des Silikates durch Reduktion annehmen zu müssen. Aus den in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Versuchen, bei denen eine Trübung des Phenakites unterhalb seines Schmelzpunktes in oxydierender Atmosphäre beobachtet werden konnte, geht jedoch hervor, daß der Phenakit unterhalb seines Schmelzpunktes einen Zerfall erleidet, wobei SiO_2 dampfförmig entweicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde dieser Zerfall bei genügender Versuchsdauer zu einem Rückstand von reinem Berylliumoxyd führen. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß F. Machatschki (79) in Pulverdiagrammen der aus dem auf 1730° erhitzten Phenakit entstandenen weißen Massen die Linien des Berylliumoxydes neben den ganz schwach ausgeprägten Linien des unzersetzten Phenakits feststellen konnte.

Der Phenakit dürfte demnach bereits unterhalb seines Schmelzpunktes instabil sein. Damit steht im Zusammenhang, daß es bisher noch nicht mit Sicherheit gelungen ist, Phenakit synthetisch aus der Schmelze zu erhalten. Zwar hat G. Stein (80) ein dem Phenakit entsprechendes Gemenge von BeO und SiO_2 oberhalb 2000° in Kohlezylindern im elektrisch geheizten Kohlerohr geschmolzen und daraus beim Erstarren sehr kleine Kristalle vom spezifischen Gewicht $s = 2{,}46$ erhalten. Doch

hat F. Machatschki (79) bereits darauf hingewiesen, daß nach G. Hintze (81) das spezifische Gewicht des Phenakits 2,966 bis 3,001 beträgt. Es scheint daher, zumal jede nähere Beschreibung dieser „Phenakit"-Kristalle fehlt, unwahrscheinlich, daß bei den Stein'schen Versuchen wirklich Phenakit vorgelegen hat. Auch läßt sich die Angabe von G. Stein, daß aus den der Phenakit-Zusammensetzung entsprechenden Schmelzen beim Erstarren niemals ein Glas erhalten wurde, nicht mit den Versuchen von F. Machatschki in Einklang bringen. Dieser erhielt sowohl bei der Erstarrung von Phenakit-Schmelzen als auch beim Abkühlen von Schmelzen pulverförmiger Gemische von BeO und SiO_2 von einer dem Phenakit entsprechenden Zusammensetzung SiO_2-glashaltige Massen.

V. Orientierende Versuche über die Schmelzpunkte von Benitoit, Beryll und einigen Zink- und Eisen-Spinellen.

Außer den bisher beschriebenen Bestimmungen von Mineral-Schmelzpunkten wurden noch Versuche zur Orientierung über die Schmelzbarkeit einiger weiterer Mineralien vorgenommen. Die Ergebnisse dieser orientierenden Versuche können keinesfalls den Anspruch erheben, als Präzisionsmessungen gewertet zu werden. Da jedoch bei diesen Messungen bereits eine größere Genauigkeit erzielt wurde, als sie die meisten der in der Literatur vorhandenen Angaben über die Schmelzpunkte hochschmelzender Mineralien besitzen, sollen die Ergebnisse dieser Versuche hier kurz mitgeteilt werden.

1. Benitoit.

Die Untersuchungen über den Schmelzpunkt des Benitoits wurden an kleinen, bläulichen bis amethystfarbenen Kristallen von San Benito Co. (Kalifornien) ausgeführt, die nur sehr schlechte kristallographische Umgrenzungen zeigten und deshalb durch Anschleifen mit ebenen Flächen und scharfen Kanten versehen werden mußten. Wurden die Kristalle 10 Minuten lang unter reduzierenden Bedingungen auf 1350° bis 1360° C erhitzt, so waren nicht die geringsten Spuren sichtbaren Schmelzens zu sehen. Eine schwache Abrundung der

Kanten war erst bei 1370° C zu bemerken, während bei 1380° C ein deutliches Fließen des Benitoits eintrat.

Das Aussehen der Erhitzungsprodukte von Benitoit war durchaus verschieden, je nachdem, wie weit das Schmelzen fortgeschritten war. Wurde der Kristall völlig geschmolzen, so erstarrte die Schmelze zu einer schwarzen, glasigen Kugel. Wurde aber das Schmelzen kurz nach seinem Beginn unterbrochen, so konnte man meist Stellen am Kristall finden, welche noch die ursprüngliche blaue Färbung zeigten und von den geschmolzenen Teilen überflossen waren. Es ist darum nicht anzunehmen, daß der Benitoit unterhalb seines Schmelzpunktes eine Veränderung durch die reduzierende Atmosphäre des Ofens erlitt.

In der Literatur finden sich Schmelzpunktsangaben bei C. Doelter (82), wonach Benitoit vor dem Lötrohr zu einem durchsichtigen Glase schmilzt, und bei George Davis Louderback (83), der die Schmelzbarkeit 3 für ihn angibt.

2. Beryll.

Die Versuche zur Schmelzpunktsbestimmung wurden an wasserklaren, bläulich-grünen Beryllkristallen von Rössing (Deutsch-Südwestafrika) ausgeführt. Beim Erhitzen auf 1490° C machte sich neben einer gelinden Aufrauhung der Kristalloberfläche ein Opakwerden der Kristalle bemerkbar. Wurde die Temperatur noch weiter gesteigert, so trat bei großer Erhitzungsgeschwindigkeit bei ca. 1540°, bei geringerer bei 1510° C eine deutliche Formänderung des Berylls ein. Der Beryll scheint danach eine gewisse „Trägheit“ im Zusammenschmelzen zu zeigen, wie sie für Silikate vielfach beobachtet worden ist. Daß beim Beryll der eigentliche Schmelzpunkt nicht mit dem Punkt sichtbaren Zusammenschmelzens übereinstimmt, ist schon von A. Brun (1) festgestellt worden, der für die Temperatur der Zerstörung des Kristallgitters 1410° und für die Temperatur des Zusammenschmelzens 1430° C angibt. Nach C. Doelter (84) werden klare Beryll-Kristalle beim Erhitzen vor dem Lötrohr trübe und sind schwer zu einer blasigen Schlacke schmelzbar. Eine ähnliche Angabe findet sich bei C. Hintze (85).

3. Zink-Spinell.

a) Automolit.

Ein schwarz- und weißgefleckter Automolit-Kristall von Fahlun (Schweden) mit gut ausgebildeter kristallographischer Umgrenzung wurde auf Holzkohle in der Kohleröhre unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes erhitzt. Nach dem Erhitzen auf 1350° C waren außer einem Farbumschlag nach Braungrau mit einem Stich ins Rosarote keinerlei äußerlich erkennbare Veränderungen des Kristalls festzustellen. Insbesondere waren die Flächen noch vollkommen eben und die Kanten völlig gerade. Bei 1650° C machte sich eine schwächere Blasenbildung auf dem Kristalle bemerkbar, die auf eine eingetretene Veränderung des Automolits hinwies. Nach dem Abkühlen konnten auf den braunviolett gefärbten Flächen des Kristalles, die noch fast völlig glatt waren, sehr kleine, metallisch aussehende, erstarrte Schmelzkügelchen festgestellt werden. Diese sind aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Zersetzung des Automolits entstanden. Bei einer Erhitzung auf 1980° C erfuhr der Automolit eine weitergehende Veränderung. Außer einem Farbumschlag nach Weiß und einer starken Aufrauhung der Oberfläche war eine Auflockerung des Kristallverbandes festzustellen, die es ermöglichte, Teile der Oberfläche herauszubrechen. Im Innern war der Kristall noch grau gefärbt. Beim Erhitzen auf 2000° C machte sich eine Abrundung des Kristalles bemerkbar, die auf ein Schmelzen zurückzuführen sein dürfte, doch ist anzunehmen, daß es sich hierbei nicht um den Schmelzpunkt des Automolits selbst, sondern um den eines Zersetzungsproduktes handelte.

b) Kreittonit.

Die Schmelzversuche am Kreittonit wurden an glänzenden schwarzen Kristallen von Bodenmais (Bayern) unter reduzierenden Bedingungen auf Holzkohlesockeln ausgeführt. Beim Erhitzen der Kristalle auf 1330° C wurde ein Farbumschlag nach Schokoladenbraun beobachtet. An einigen Stellen zeigten die erhitzten Kristalle violette Anlauffarben. Beim Erhitzen auf 1820° C traten weitere Farbänderungen an den Kristallen ein. Die oberen Flächen erschienen bräunlich-violett, während die

unteren, insbesondere die Auflageflächen, eine weiße bis weißlich-graue Färbung angenommen hatten. Auf den Flächen konnten kleine metallartige Tröpfchen festgestellt werden. Beim Erhitzen des Kreittonits auf 1875° C trat bei großer Erhitzungsgeschwindigkeit eine lebhafte Blasenbildung am Kristall auf, während sich bei geringer Erhitzungsgeschwindigkeit nur eine Abrundung der Kanten bemerkbar machte. Die auf 1875° erhitzten Kristalle sahen sehr stark verändert aus. Ob ein Schmelzen unter Zersetzung des Kristalles eingetreten war oder nur eine sehr lebhafte Zersetzung des Kreittonits unterhalb seines Schmelzpunktes stattgefunden hatte, bleibt unentschieden.

4. Untersuchungen am Zinkoferrit.

Zu den Schmelzversuchen, die in reduzierender Atmosphäre auf Holzkohlesockeln ausgeführt wurden, fanden Stücke eines sehr regelmäßig ausgebildeten schwarzen Franklinitkristalls von Franklin (New Jersey) Verwendung. Beim Erhitzen auf 960° C schlug die Farbe des Kristalles in Blauviolett um, während der lebhafte Glanz der Kristallflächen zu gleicher Zeit verschwand. Außerdem hatte der Kristallverband durch die Erhitzung eine gewisse Auflockerung erfahren, so daß man mit Leichtigkeit Teile des Kristalles herausbrechen konnte. Oberhalb 960° machte sich eine starke Dampfbildung in der Röhre bemerkbar, die auf eine Verdampfung einer Komponente des Franklinits zurückzuführen war. Beim Durchleiten eines schwachen Luftstromes zeigten die Dämpfe eine schöne violette bis blaue Farbe, während sie ohne den Luftstrom meist durch die aus der Kohleröhre bezw. dem Holzkohlesockel entweichenden Dämpfe verdeckt wurden. Durch die zwischen 1000° und 1200° C eintretende Verdampfung änderte sich die Farbe des Kristalles in Grauschwarz. Gleichzeitig waren auch Änderungen der Formen der Untersuchungspräparate festzustellen: Die Kanten und die Spitze der Kristalle erschienen stark abgestumpft und waren oftmals nur noch andeutungsweise zu erkennen. Bei 1410—1420° trat eine weitere schwache Formänderung der Umrisse des Kristalles ein, während sich bei 1430° eine deutliche Abrundung der Präparate bemerkbar machte. Die auf 1430° C erhitzten Kristalle zeigten eine seiden-

glänzende Oberfläche, auf der kleine Blasen und Hohlräume zu erkennen waren. Aller Wahrscheinlichkeit nach war bei dieser Temperatur ein Schmelzen eingetreten, doch dürfte es sich wohl nicht um ein Schmelzen des Franklinits selbst, sondern eines Zersetzungsproduktes desselben handeln. Nach G. Spezia (63) ist der Franklinit vor dem Lötrohr zu einem schwarzen Emaille schmelzbar. C. Doelter (74) beobachtete bei 1410—1420° eine starke Sinterung des Franklinits und nimmt an, daß der Schmelzpunkt nur wenig über 1420° C liegt.

5. Ceylanit von Bo Ploy.

An schwarzem Ceylanit von Bo Ploy (Siam) wurden zwei Schmelzversuche ausgeführt. Die Bestimmungen erfolgten unter reduzierenden Bedingungen im Stickstoffstrome. Bei 1960° C rauhte sich die Oberfläche des Kristalls stark auf, und gleichzeitig machte sich eine Farbänderung von Schwarz in Grau bemerkbar. Bei 1975° C trat ein Schmelzen des Spinelles ein. Das Schmelzprodukt erstarrte zu einer grauschwarzen Halbkugel mit stark facettierter Oberfläche, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den beim Magnesiaspinell unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Schmelzkugeln zeigte. Als Vergleichswert sei der von A. Brun (1) am schwarzen Spinell von Amity (New York) ermittelte Schmelzpunkt von ca. 1900° C angegeben.

Der schwarze Spinell von Bo Ploy verlor bei und nach dem Schmelzen einen Teil seines Eisengehaltes, der sich in Form von kleinen Metallkügelchen auf der Holzkohleunterlage abschied. Diese Metallkügelchen ergaben mit Salzsäure eine deutliche Gasentwicklung, und ihre Lösung mit Rhodankalium eine positive Reaktion auf Eisen.

Die in unserm Institute von Frl. I. Melville an einem andern Kristalle des gleichen Fundortes ausgeführte Analyse ergab:

MgO	18,81 %
FeO	8,72 „
Al_2O_3	57,31 „
Fe_2O_3	12,27 „
TiO_2	0,75 „
SiO_2	1,83 „
Summe	99,69 %

Näheres über diesen Spinell wird in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden, die noch nicht abgeschlossen ist.

D. Zusammenfassung.

1. Es wird eine experimentelle Anordnung beschrieben, die unter Verwendung eines Kurzschlußofens nach Nernst und Tammann und eines Wanner-Pyrometers es gestattet, Mineralschmelzpunkte bei sehr hohen Temperaturen in oxydierender, reduzierender und indifferenter Gasatmosphäre zu messen.

2. Der Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds (Korunds) eignet sich wegen seiner geringen Abhängigkeit von der Art der im Ofen vorhandenen Gasatmosphäre als Fixpunkt für pyrometrische Eichungen. Als wahrscheinlichster Wert für ihn wird $2010^0 \pm 10^0$ C (c = 14 300) ermittelt.

3. Die Schmelztemperaturen und die sie begleitenden Vorgänge werden genauer untersucht an Magnesiaspinell, Chrysoberyll und Phenakit. Nur orientierende Messungen sind vorgenommen an Benitoit, Beryll und einigen Zink- und Eisenspinellen.

4. Auf Grund der Eichmessungen für das Pyrometer mit den Schmelzpunkten von Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir ergibt sich, daß die v. Wartenberg'schen Werte für die Schmelztemperaturen des Rh und Ir von 1970^0 C bezw. 2415^0 C (c = 14300) den Vorzug verdienen vor den höheren Werten in den „Wärmetabellen" der P.T.R.

E. Literaturverzeichnis.

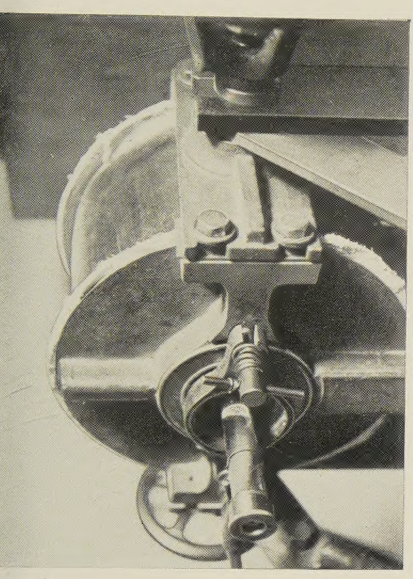
1. A. Brun: Arch. d. Sciences phys. et nat. **13**. 1902. S. 352/74.
2. E. Podzus: Zs. f. angew. Chem. **30**. I. 1917. S. 17.
3. — Zs. f. angew. Chem. **32**. 1919. S. 146/47.
4. H. v. Wartenberg, H. Linde und R. Jung: Zs. f. anorg. Chem. **176**. 1927. S. 349/62.
5. E. Ryschkewitsch: Die chemische Fabrik. **1**. 1930. S. 61 ff.
6. H. v. Wartenberg: Ber. chem. Ges. **40**. III. 1907. S. 3287/91.
7. E. Tiede: Ber. chem. Ges. **46**. II. 1913. S. 2229/33.
8. E. Tiede und E. Birnbräuer: Zs. f. anorg. Chem. **87**. 1914. S. 129/68.
9. K. Herold: Doelter's Handb. Mineralch. Bd. I. 1912. S. 618/28.
10. A. L. Day und E. T. Allen: Phys. Rev. **19**. 1904. S. 177; Amer. Journ. Sc. (4.) **26**. 1908. S. 405.

11. J. B. Ferguson und H. Merwin: Amer. Journ. Sc. (4.) **46**. 1918. S. 417/26.
12. H. Traube: CBl. f. Min. etc. 1901. S. 679/83.
13. C. Doelter: CBl. f. Min. etc. 1901. S. 589.
14. L. C. Glaser: Glastechn. Ber. **4**. 1926. S. 162/72.
15. F. Bölting: Chem.-Ztg. 1908. S. 1104/05.
16. W. Nernst: Zs. f. Elch. **9**. 1903. S. 622/27.
17. H. v. Wartenberg: Zs. f. phys. Chem. **56**. 1906. S. 526/28.
18. — Zs. f. anorg. Chem. **56**. 1908. S. 322/23.
19. E. A. Rankin: Amer. Journ. Sc. (4.) **39**. 1915. S. 1/79; Zs. f. anorg. Chem. **92**. 1915. S. 213/96.
20. F. Hoffmann: Zs. f. Phys. **27**. 1924. S. 290 f.
21. I. A. Harker: Proc. Roy. Soc. **76**. A. 1905. S. 235 f.
22. H. v. Wartenberg: Zs. f. Elch. **15**. 1909. S. 866/72.
23. — Verh. D. phys. Ges. **12**. 1910. S. 121.
24. F. Henning: Zs. f. techn. Phys. **10**. 1924. S. 473.
25. E. Wiegand: Diss. Berlin 1923.
26. W. Fehse: Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram. Sammlung Vieweg Heft 90. Braunschweig 1928.
27. — Zs. f. techn. Phys. **8**. 1928. S. 119/22.
28. H. v. Wartenberg, J. Broy und R. Reinicke: Zs. f. Elch. **29**. 1923. S. 214/17.
29. H. v. Wartenberg und H. Moehl: Zs. f. phys. Chem. **128**. 1927. S. 439/44.
30. Earle E. Schumacher: Journ. Amer. Chem. Soc. **48**. I. 1926. S. 396/405.
31. W. M. Cohn: Zs. f. techn. Phys. **9**. 1928. S. 110/15.
32. O. Ruff: Ber. chem. Ges. **43**. II. 1910. S. 1564/74.
33. H. Müller: Diss. T. H. Breslau 1929 (bisher nicht veröffentlicht).
34. W. C. Arsem: Journ. Amer. Chem. Soc. **28**. II. 1906. S. 921/35; Trans. Amer. Electr. Soc. **9**. 1906. S. 153 ff.
35. G. Tammann: Lehrbuch der Metallographie. Voß, Leipzig und Hamburg 1914. S. 183.
36. R. Ruer: Metallographie. Voß, Leipzig 1907. S. 280 ff.
37. E. Löwenstein: CBl. f. Min. etc. 1922. S. 283/85.
38. — Zs. f. anorg. Chem. **154**. 1926. S. 173/77.
39. O. Ruff: Zs. f. Elch. **30**. 1924. S. 356/64.
40. — Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure Heft 147. Berlin 1914.
41. O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda: Zs. f. anorg. Chem. **82**. 1913. S. 373/400.
41 a. O. Ruff und M. Konschak: Zs. f. Elch. **32**. 1926. S. 515/25.
42. C. W. Kanolt: Zs. f. anorg. Chem. **85**. 1914. S. 1/19.
43. Simonis: Tonindustriezeitung. **32**. 1908. S. 1764.
44. G. K. Burgess und H. le Chatelier: Die Messung hoher Temperaturen. Springer, Berlin 1913.

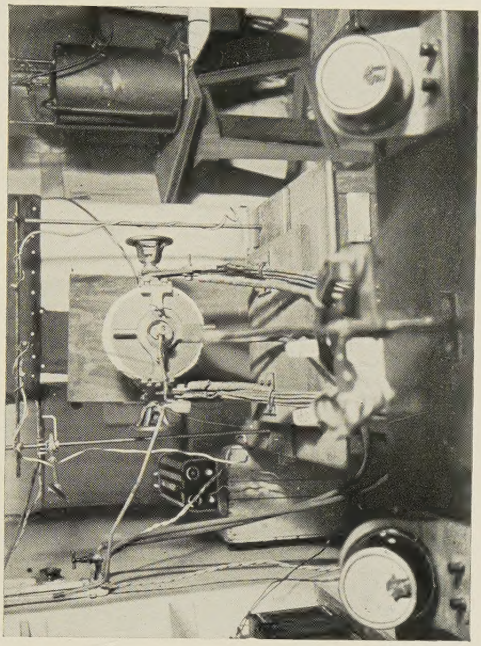
44 a. F. Henning: Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Vieweg, Braunschweig 1915.
44 b. — Zs. f. Elch. **30**. 1924. S. 310/18.
45 a. Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit vom 7. August 1924. Reichsgesetzblatt. 1924. S. 679.
45 b. Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskale. Reichsministerialblatt. 1924. Nr. 40. S. 335/37. Siehe auch: Ann. Phys. (4.) **75**. 1924. S. 853; Zs. f. Phys. **29**. 1924. S. 392; Zs. f. angew. Chem. **38**. 1925. S. 447.
46. L. H. Adams: Journ. Amer. Chem. Soc. **36**. I. 1914. S. 65 ff.
47. F. E. Carter: Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 1923. S. 397/408.
48. G. Tammann und J. Schneider: Zs. f. anorg. Chem. **171**. 1928. S. 367/71.
49. A. Gutbier: Zs. f. anorg. Chem. **95**. 1916. S. 225/46.
50. Wärmetabellen, Ergebnisse aus den thermischen Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Braunschweig 1919. S. 16.
51. L. Holborn und F. Henning: Sitzungsber. Berl. Ak. Wissensch. 1905. I. S. 311/17.
52. F. Henning: Zs. f. Instrkd. **30**. 1910. S. 61/75.
53. H. v. Wartenberg: Verh. D. phys. Ges. **12**. 1910. S. 105/20.
54. C. Doelter: Handb. d. Mineralch. Bd. I. 1912. S. 634/46.
55. Boeke-Eitel: Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. 2. Aufl. Berlin 1923. S. 7 ff.
56. A. L. Day: Fortschritte d. Mineral. **4**. 1915. S. 115/60.
57. E. S. Shepherd und G. A. Rankin: Amer. Journ. Sc. (4.) **28**. 1909. S. 293/333; Zs. f. anorg. Chem. **68**. 1910. S. 370/420.
58. J. B. Ferguson und H. E. Merwin: Amer. Journ. Sc. (4.) **48**. 1919. S. 165/89.
59. C. Matignon: Compt. rend. **177**. 1923. S. 1290/93.
60. W. Biltz und A. Lemke: Zs. f. anorg. Chem. **186**. 1930. S. 373/86.
61. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. I. 2. Abt. S. 1746. Leipzig 1915.
62. R. Cusack: Proc. Roy. Irish. Acad. (3.) **4**. 1897. S. 339; Ref.: Zs. f. Krist. **31**. 1899. S. 284.
63. G. Spezia: Atti della R. Academia della Scienze di Torino. 1887. S. 22; Ref.: Zs. f. Krist. **14**. 1888. S. 503.
64. C. Doelter: Handb. d. Mineralch. Bd. III. 2. Hälfte. 1926. S. 435/63.
65. A. Küch: Chem.-Ztg. 1902. S. 303.
66. R. Vukits: CBl. f. Min. etc. 1904. S. 707.
67. L. E. Saunders: Trans. Amer. Electr. Soc. **19**. 1911. S. 333/44.
68. W. Hempel: 5. Intern. Kongr. angew. Chem. 1904. S. 715/25.
69. O. Ruff und G. Lauschke: Zs. f. anorg. Chem. **97**. 1916. S. 73/112.
70. C. W. Kanolt: Techn. Papers of the Bureau of Standards. **10**. 1912. S. 1/17.
71. H. v. Wartenberg und H. Moehl: Zs. f. phys. Chem. **128**. 1927. S. 445/48.
72 a. F. Rinne: CBl. f. Min. etc. 1927. A. S. 423.
72 b. — N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **58**. Abt. A. 1928. S. 43/108.

73. R. Brauns: CBl. f. Min. etc. 1927. A. S. 265.
74. C. Doelter: Tscherm. Mittlg. **22**. 1903. S. 297/321.
75. — Handb. d. Mineralch. Bd. III. 2. Hälfte. Leipzig 1926. S. 522.
76. V. Schumoff-Deleano und E. Dittler: CBl. f. Min. etc. 1911. S. 753.
77. G. A. Rankin und H. E. Merwin: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 1916. S. 571 ff.; Zs. f. anorg. Chem. **96**. 1916. S. 291/316.
78. K. Pfeil: Diss. Heidelberg 1901. Ref.: CBl. f. Min. etc. 1902. S. 143.
79. F. Machatschki: Zs. f. phys. Chem. **133**. 1928. S. 253/62.
80. G. Stein: Zs. f. anorg. Chem. **55**. 1907. S. 159/74.
81. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. II. 1897. S. 38.
82. C. Doelter: Handb. d. Mineralch. Bd. III. 1. Hälfte. 1918. S. 68.
83. G. D. Louderback: University of California publications, departement of geologie. **5**. Nr. 9. 1907. S. 149/53. Ref.: N. Jb. f. Min. etc. 1908. II. S. 301, 1910. II. S. 16; Zs. f. Krist. **46**. 1909. S. 386.
84. C. Doelter: Handb. Mineralch. Bd. II. 2. Hälfte. 1917. S. 596.
85. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. II. 1897. S. 1278.
86. L. Müller: Ann. d. Phys. (5.) **7**. 1930. S. 9/47.

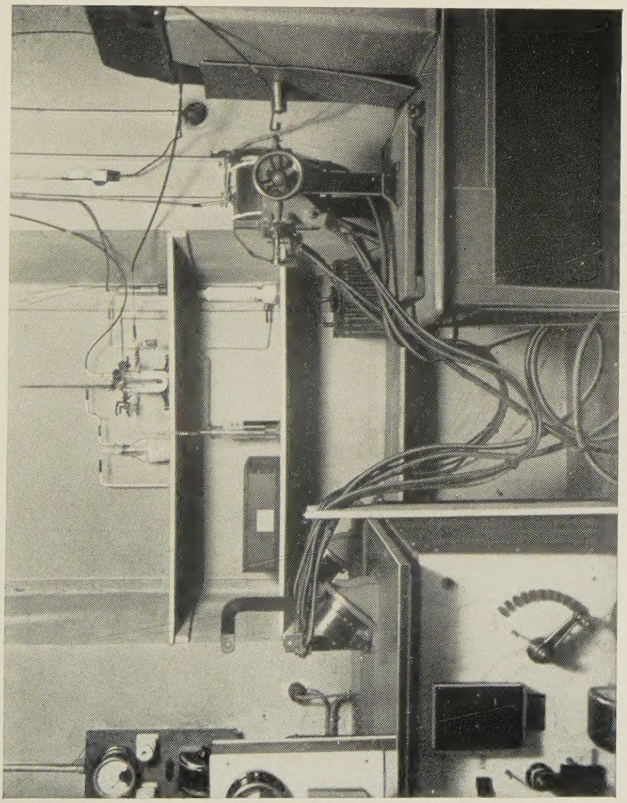
Marburg a. d. Lahn, Mineralog. Institut der Universität.



1



3



2

Lebenslauf.

Am 5. Dezember 1902 wurde ich, Philipp Carl Friedrich Kayßer, als Sohn des Architekten Theodor Kayßer† und seiner Ehefrau Georgina geb. Hayn zu Frankfurt a. M. geboren. Ich bin evangelisch-lutherischen Bekenntnisses und besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1909 bis Ostern 1912 besuchte ich die Vorschule der Musterschule, danach die Sachsenhäuser Oberrealschule zu Frankfurt a. M., an der ich Ostern 1921 die Reifeprüfung bestand. Im Sommersemester 1921 und Wintersemester 1921/22 studierte ich an der Universität Frankfurt Physik und Chemie. Meine weitere Studienzeit verbrachte ich an der Universität Marburg, wo ich mich vorwiegend dem Studium der Chemie zuwandte. Nach Ablegung der beiden chemischen Verbandsexamina am 11. März 1924 und am 10. Mai 1926 widmete ich mich ausschließlich dem Studium der Mineralogie und fertigte die vorliegende Arbeit an. Das Rigorosum bestand ich am 20. Mai 1931. Seit dem 1. Juni 1931 bin ich als Hilfsassistent am Mineralogisch-Geologischen Institut der Technischen Hochschule zu Hannover tätig.

Meine akademischen Lehrer, denen allen ich zu großem Dank verpflichtet bin, waren

in Frankfurt: die Herren von Braun, Epstein, Drevermann, Foerster, F. Hahn, Johnsen, Popp, zur Strassen, Wachsmuth;

in Marburg: die Herren L. Anschütz, von Auwers, Berek, F. Budde, Claussen, Fraenkel, Gerber, Hamann, Heidegger, Hensel, Krollpfeiffer, Reissert, Ritter, Schwantke, Strecker, Take†, Thiel, Valeton, Wedekind, Weigel, Ziegler.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Oskar Weigel, der mich zur Ausführung der vorliegenden Untersuchung angeregt und ihren Fortgang mit stetem Interesse verfolgt hat.